131

Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 7

ИЮЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956





ИВАН ЛЮДВИГОВИЧ
КНУНЯНЦ

Дорогой и глубокоуважаемый Иван Людвигович!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук» горячо поздравляют Вас с пятидесятилетием со дня рождения.

Мы с удовлетворением отмечаем Вашу многостороннюю научную деятельность в области химии гетероциклических и природных веществ, высокомолекулярных соединений и по химии фтора.

Желаем Вам, дорогой Иван Людвигович, дальнейших творческих успехов в Вашей научной деятельности.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР

РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

Дорогой и глубокоуважаемый Иван Николаевич!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сердечно приветствуют и поздравляют Вас с пятидесятилетием со дня рождения.

Ваша многолетняя и плодотворная научная деятельность во многих областях органической химии хорошо известна широкому кругу химиков.

Примите, дорогой Иван Николаевич, самые лучшие пожелания здоровья и дальнейших успехов в Вашей творческой деятельности на благо нашей Родины.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР

РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»



ИВАН НИКОЛАЕВИЧ
НАЗАРОВ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

И. Е. СТАРИК, Н. И. АЛЕКСЕЕНКО и Н. Г. РОЗОВСКАЯ

КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛОНИЯ

Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 27 октября 1955 г.

Вопрос о состоянии в растворах ничтожно малых количеств вещества является одной из основных и наиболее дискуссионных проблем радиохимии. При экспериментальном решении этого вопроса возникли чрезвычайно большие затруднения, которые связаны с рядом причин, и в результате существуют две прямо противоположные точки зрения. Согласно одной точке зрения, микроконцентрации радиоэлементов, несмотря на то, что произведение растворимости не достигнуто, способны образовывать коллоидные растворы. Возможность образования коллоидных растворов некоторые авторы связывают со специфическими особенностями радиоэлементов [1]. Согласно второй точке зрения радиоэлементы в этих условиях находятся в ионном состоянии, но они адсорбированы существующими в растворе коллоидами и поэтому ведут себя как коллоиды [2].

Решению этого вопроса препятствовали главным образом три причины.

1) Отсутствие методов, позволяющих однозначно решить вопрос о природе радиоколлоидов. Здесь идет речь не о повышении чувствительности существующих методов коллоидной химии, а о принципиальной трудности выбора метода, который позволил бы дать ответ на этот вопрос. Действительно, ряд исследователей, начиная с Панета, занимавшихся этим вопросом, применил все известные методы определения коллоидной природы исследованных радиоэлементов, и казалось бы, что полученные ими доказательства коллоидной природы этих элементов многими методами не должны были вызывать сомнений в правильности полученных результатов. Но, как справедливо указал Зигмонди, изучение коллоидного поведения этих элементов при помощи обычных методов не позволяет делать заключения о том, образуют ли они сами истинные коллоиды или они адсорбированы всегда присутствующими в растворах посторонними коллоидами.

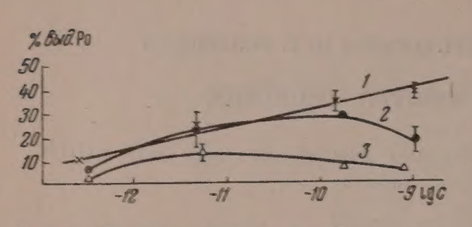
2) Ошибочна постановка в общей форме самого вопроса о коллоидной природе радиоэлементов в разбавленных растворах, так как этот вопрос необходимо решать в зависимости от химической природы элементов и тех условий, в которых проводится их изучение.

3) Существенным затруднением явилось отсутствие данных по растворимости соединений исследованных радиоэлементов и большие сложности их определения, так как при таких малых концентрациях адсорбционные и другие процессы затрудняют определение растворимости. Кроме того, результаты определения растворимости в значительной мере зависят от гипотез, которые принимаются относительно степени гидролиза или диссоциации ионов.

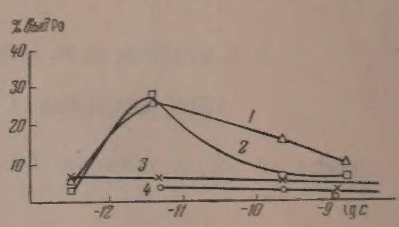
После исследований Панета [3] и Годлевского [4] прошло более 40 лет, в течение которых было сделано много попыток решить этот вопрос и распространить эти исследования на все искусственные радиоэлементы, но и в настоящий момент вопрос о существовании истинных коллоидов радиоэлементов попрежнему оказывается дискуссионным. Мы не будем

касаться истории этого вопроса, отметим лишь, что в этих работах участвовало большое число исследователей [3—14]. Следует подчеркнуть, что наиболее существенными работами в этом направлении явились исследования Панета, Хана, Гайсинского, Шамье и др.

Решение принципиальной стороны вопроса о возможности существования истинных коллоидов в очень разбавленных растворах нам представлялось наиболее удобным производить на примере полония, хотя



Фиг. 1. Выделение полония на меди в зависимости от его концентрации при pH: *1*—1; *2*—4; *3*—13



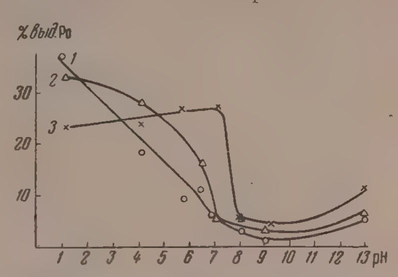
Фиг. 2. Выделение полония на меди в зависимости от его концентрации при pH: *1*—6; *2*—7; *3*—8; *4*—9

работа с этим элементом очень затруднена из-за наличия большого числа валентных состояний, сложности определения их и амфотерности элемента. Как показал ранее один из нас [15], решить этот вопрос оказалось возможным лишь единственным и притом косвенным методом адсорбции. Было установлено, что минимум адсорбции полония отрицательно заряженными поверхностями, например стеклом, а также коллоидами, имеет место в нейтральной и слабощелочной средах, как раз в тех средах, где максимально проявляются коллоидные его свойства. Если бы полоний проявлял коллоидные свойства именно потому, что он адсорбирован на посторонних коллоидных частицах, то максимум коллоидных свойств следовало бы ожидать в кислой среде, а не, как это наблюдается, в нейтральной и щелочной средах.

Предложенный метод, как представлялось, дает однозначный ответ на поставленный вопрос, но ряд исследователей до настоящего времени не отказался от адсорбционной точки зрения на природу радиоколлоидов. Поэтому мы сочли необходимым применить целый комплекс методов, который в совокупности позволил бы более однозначно решить этот вопрос и уточнить состояние полония в различных средах. Мы использовали следующие методы: 1) электрохимическое выделение на металлах; 2) адсорбция и десорбция полония на стекле; 3) центрифугирование; 4) ультрафильтрация; 5) радиография. В целях выяснения вопроса о полидисперсности растворов полония производилось трехкратное исследование каждого раствора полония каждым из указанных методов.

Перейдем теперь к рассмотрению результатов изучения электрохимического выделения полония на меди в зависимости от pH раствора и концентрации. Можно ожидать значительного выделения полония на меди в тех средах, в которых полоний находится преимущественно в ионном состоянии; в тех же средах, в которых полоний гидролизуется и образует коллоидные растворы, эффективная концентрация ионов полония резко уменьшается и, следовательно, количество полония на меди также должно заметно уменьшиться. Рассматривая кривые (фиг. 1 и 2), можно сделать следующее заключение. Зависимость выделения полония от концентрации его в растворе при каждом pH имеет свои характерные особенности. При pH 1 видим возрастание процента выделения Po с повышением концентрации, что находится в согласии с представлением о ионном состоянии полония. При pH 4 также происходит повышение процента выделения полония, но этот процесс несколько искажается из-за значительной адсорбции

полония на существующих в растворе загрязнениях. При pH 6 и 7 вначале происходит одинаковое повышение процента выделения Po, что следует объяснить ионным негидролизованным состоянием полония. С повышением концентрации полония, очевидно, начинает сказываться гидролиз, который в большей степени происходит при pH 7,2, благодаря чему при этом pH наблюдается более резкое падение процента выделения полония. Начиная с концентрации $1,77 \cdot 10^{-10}$ *мол/л* и pH 7,2, процент выделения полония не меняется. При pH 8 и 9 процент выделения полония на меди не зависит от концентрации полония и выражается прямой (фиг. 2).



Фиг. 3. Выделение полония на меди в зависимости от pH при концентрации Po: *1*—10^{-9} *мол/л*; *2*—10^{-10} *мол/л*; *3*—10^{-12} *мол/л*

Естественно предположить, что в этих средах при всех исследованных концентрациях полоний образует нерастворимые соединения. Подтверждением наличия в этой среде нерастворимых соединений является одинаковый процент выделения полония при трех последовательных выделениях из одного и того же раствора (табл. 1). Действительно, если при первом выделении полония на меди осаждается определенное, хотя и очень малое количество ионов полония, то в течение суток, протекающих между двумя выделениями, ионная часть восполняется за счет частичного растворения твердой фазы и равновесие восстанавливается, причем эффективная ионная концентрация достигает прежней величины.

Интересно также отметить, что как мы видим из фиг. 3 pH, при котором происходит резкое падение выделения полония, зависит от его концентрации

Конц. Po	pH	$L_{Po(OH)_4}$
$5,2 \cdot 10^{-12}$	7,6	$1,3 \cdot 10^{-37}$
$1,8 \cdot 10^{-10}$	7,2	$6,8 \cdot 10^{-38}$
$1,7 \cdot 10^{-9}$	6,9	$7,1 \cdot 10^{-38}$

На основании этих данных можно судить о растворимости продуктов гидролиза и попытаться оценить значение произведения растворимости предполагаемого продукта гидролиза. Таким образом, изучение электрохимического осаждения позволяет характеризовать различное состояние полония в разных средах.

Теперь перейдем к сравнению этих результатов с данными, полученными другими методами. Опыты по адсорбции были проведены на стеклах различного состава, а также на кварцевом стекле. Следует отметить, что воспроизводимость этих опытов не превышает 15%. Адсорбция полония разными сортами стекол (табл. 2) протекает в каждом отдельном случае различно, но с несомненностью можно констатировать, что во всех случаях наблюдается минимум адсорбции в нейтральной среде.

Особое внимание было обращено на более детальное изучение адсорбции на одном сорте стекла в зависимости от концентрации полония в исходном растворе. Совершенно очевидно, что если полоний образует истинные коллоиды, подчиняющиеся закону действующих масс, то этот фактор имеет очень большое значение. Как видим из фиг. 4, при концентрации Po 10^{-10} *мол/л* максимум адсорбции лежит в области pH от 4,2 до 6, минимум — в области pH 8—9.

Наличие максимума можно объяснить тем, что при повышении pH от 1 до 4 концентрация водородных ионов падает и создаются благоприятные условия для значительной адсорбции ионов полония. При дальнейшем же повышении pH раствора величина адсорбции падает, вероятно,

вследствие начавшегося гидролиза соединений полония. Интересно отметить, что при pH 7,2 адсорбция довольно велика, даже при концентра-

Таблица 1

Выделение полония на меди

pH	Концентрация Po в растворе в *мол/л*	Выделение Po в %		
		первое	второе	третье
1,2	$5{,}22 \cdot 10^{-12}$	23	24	18
4,2	$5{,}22 \cdot 10^{-12}$	23	7,3	2,9
5,8	$3{,}82 \cdot 10^{-12}$	26,5	10,0	8,4
7,2	$3{,}82 \cdot 10^{-12}$	27	15,7	8,9
8,0	$5{,}22 \cdot 10^{-12}$	5,3	5,6	4,6
9,3	$5{,}22 \cdot 10^{-12}$	3,9	5,0	10,0
13	$5{,}22 \cdot 10^{-12}$	10,7	4,8	4,1
1,2	$1{,}49 \cdot 10^{-10}$	33	35	51
4,2	$1{,}77 \cdot 10^{-10}$	28	6,1	2,9
6,6	$1{,}40 \cdot 10^{-10}$	16	8,0	5,1
7,1	$1{,}77 \cdot 10^{-10}$	5,3	7,2	5,7
8,0	$1{,}77 \cdot 10^{-10}$	5,1	2,8	3,4
9,0	$1{,}77 \cdot 10^{-10}$	3,0	2,0	3,1
13	$1{,}77 \cdot 10^{-10}$	6,0	6,5	4,8
1,1	$1{,}09 \cdot 10^{-9}$	37	40	54
4,2	$1{,}18 \cdot 10^{-9}$	17	6,6	3,6
5,8	$1{,}73 \cdot 10^{-9}$	9,1	2,8	1,9
6,6	$1{,}09 \cdot 10^{-9}$	11,0	4,7	4,5
6,9	$1{,}73 \cdot 10^{-9}$	6,0	5,2	2,3
8,1	$1{,}18 \cdot 10^{-9}$	2,4	0,6	0,8
9,1	$1{,}18 \cdot 10^{-9}$	0,5	0,3	0,2
13	$0{,}77 \cdot 10^{-9}$	5,0	5,0	8,2

ции Po 10^{-10} *мол/л*, где, как мы видели по результатам, полученным электрохимическим путем, доказывается образование нерастворимых соединений. Это можно объяснить тем, что, повидимому, в этой среде коллоидные частицы полония еще заряжены положительно и потому довольно значительно адсорбируются отрицательно заряженным стеклом, но при pH$\sim$8 коллоидные частицы перезаряжаются, а поэтому адсорбция стеклом прекращается. В области pH 8—9 наблюдается минимальная адсорбция, что объясняется образованием нерастворимых соединений и значительным уменьшением ионной части.

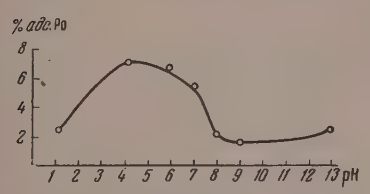
На существование равновесия между растворимой и нерастворимой частью указывает отсутствие различия в величине адсорбции при повторных операциях в области pH 8—9 (табл. 3). Правда, величина адсорбции мало различается для трех последовательных опытов и в случае pH 1, но в этом случае не вызывает сомнения то, что полоний находится в ионном состоянии, причем при столь низком pH адсорбционная способность его мала, поэтому концентрация раствора после проведения адсорбции и стояния в течение суток меняется очень мало и, следовательно, каждая последующая адсорбция происходит почти в одинаковых условиях, благодаря чему сохраняется и величина адсорбции. При всех других pH величина повторной адсорбции меньше, вероятно, вследствие адсорбции ионов полония на загрязнениях, присутствующих в растворе, и конкуренции этих двух адсорбционных процессов. При концентрации порядка $8 \cdot 10^{-10}$ *мол/л* величина адсорбции значительно меньше, чем при более низких концентрациях полония, но по абсолютной величине количества адсорбированного полония при концентрациях $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ и $8 \cdot 10^{-10}$ *мол/л* почти одинаковы. Эти данные говорят о наступающем насыщении поверхности стекла адсорбированным полонием. Количество адсорбированного полония составляет $5 \cdot 10^{-14}$ *г-атом/см*^{2}.

Таблица 2

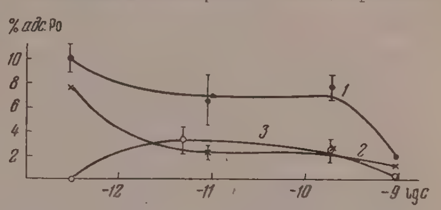
Адсорбция полония в процентах стеклами различного состава

Среда / Сорт стекла	0,1N HNO_3	0,01N HNO_3	Нейтральная	0,001N NaOH	0,1N NaOH
Кварцевое стекло	2,7	—	0,2	—	0,6
Л-36	1,3	2,4	0,6	1,6	2,8
№ 23	1,1	1,7	0,4	0,8	0,9
Л-100	0,8	1,8	0,3	—	—
31-4	0,7	1,4	0,6	1,3	1,2

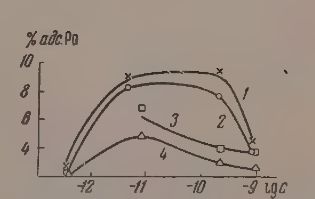
Теперь рассмотрим адсорбцию полония при различных pH в зависимости от его концентрации (фиг. 5 и 6). В области pH 1—4 полоний находится преимущественно в ионном негидролизованном состоянии, и величина адсорбции уменьшается с увеличением концентрации полония, что свидетельствует о постепенном насыщении поверхности адсорбента.



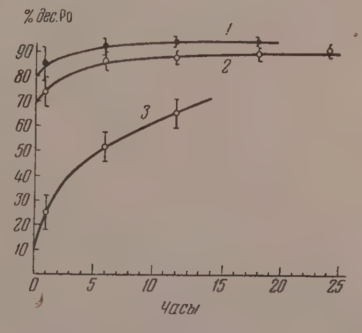
Фиг. 4. Адсорбция полония на стекле в зависимости от pH при концентрации Po 10^{-10} *мол/л*



Фиг. 5. Адсорбция полония на стекле в зависимости от его концентрации при pH: *1*—4; *2*—1; *3*—13



Фиг. 6. Адсорбция полония на стекле в зависимости от его концентрации при pH: *1*—6; *2*—7; *3*—8; *4*—9



Фиг. 7. Десорбция полония 1N HNO_3 со стекла Л-36 в зависимости от условий адсорбции: *1*—из H_2O; *2*—из 0,1N NaOH; *3*—из 0,1N HNO_3

В области pH 6 и 7 полоний, вероятно, находится в значительной своей части в гидролизованном состоянии, и в начале адсорбция с увеличением концентрации полония увеличивается, но вскоре достигает насыщения и в дальнейшем уменьшается. В области pH 8—13 величина адсорбции невелика и мало меняется с изменением концентрации полония. Общий характер изменения адсорбции похож на выражаемый кривыми для pH 6 и 7, хотя величина адсорбции в области pH 8—13 значительно меньше. Такой характер кривых очень похож на кривые по электрохимическому выделению полония на меди и указывает на наличие ионной части в рав-

новесии с нерастворимыми соединениями полония. Таким образом, видим, что данные по адсорбции полония стеклом находятся в полном согласии с результатами электрохимического выделения полония на меди.

Полученные данные по десорбции полония со стеклами различного состава полностью подтверждают представление о состоянии полония в различных средах, полученное на основании изучения адсорбции. В качестве примера приводим кривые десорбции полония $1N$ HNO_3 со стекла Л-36 (типа пирекс) и с кварцевого стекла (фиг. 7 и 8). Адсорбция была предварительно произведена из водного и децинормального азотнокислого растворов полония. По оси ординат отложены величины десорбции в процентах, а по оси абсцисс — время в часах. Полученные результаты показывают

Таблица 3

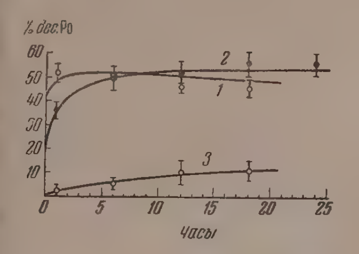
Адсорбция полония стеклом

pH	Концентрация Po в растворе в *мол/л*	Адсорбция в %		
		первая	вторая	третья
1,2	$8,29\cdot10^{-12}$	2,2	1,8	1,3
4,2	$8,29\cdot10^{-12}$	6,6	2,9	3,2
5,8	$8,29\cdot10^{-12}$	7,0	1,0	0,8
7,2	$5,22\cdot10^{-12}$	6,2	2,7	1,9
8,0	$5,22\cdot10^{-12}$	4,9	3,1	2,4
9,3	$5,22\cdot10^{-12}$	2,8	2,6	2,2
13	$5,22\cdot10^{-12}$	3,3	1,5	1,4
1,2	$1,8\cdot10^{-10}$	2,6	1,0	1,1
4,2	$1,8\cdot10^{-10}$	7,6	7,2	4,1
6,0	$1,8\cdot10^{-10}$	7,2	2,3	1,1
7,2	$1,8\cdot10^{-10}$	5,5	3,4	2,0
8,0	$1,77\ 10^{-10}$	1,8	2,1	1,7
9,0	$1,77\cdot10^{-10}$	0,9	0,5	0,4
13	$1,77\cdot10^{-10}$	2,5	2,5	1,4
1,1	$7,73\cdot10^{-10}$	1,1	0,9	0,9
4,2	$7,73\cdot10^{-10}$	1,9	2,7	2,3
6,1	$7,73\cdot10^{-10}$	2,2	2,6	2,6
7,1	$7,73\cdot10^{-10}$	1,6	1,5	1,5
8,1	$8,85\cdot10^{-10}$	1,6	0,6	0,6
9,1	$8,85\cdot10^{-10}$	0,5	0,6	0,5
13	$8,85\cdot10^{-10}$	0,3	0,2	0,2

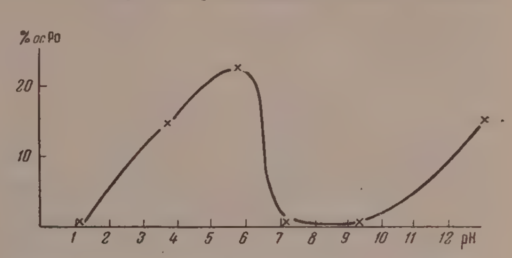
резкое отличие в десорбирующем действии $1N$ HNO_3 в случае адсорбции полония из дистиллированной воды и $0,1N$ HNO_3; это легче всего объяснить различием в его состоянии. Действительно, поскольку, по нашим представлениям, в дистиллированной воде полоний находится преимущественно в коллоидной форме, а в $0,1N$ HNO_3 — в ионной форме, то естественно ожидать, что десорбция его будет различна, так как коллоидные частицы связаны с сорбирующей поверхностью менее прочно, чем многовалентные катионы. Опыты это подтвердили. Кроме того, следует обратить внимание на различный характер кинетики десорбции в этих двух случаях, что также говорит в пользу высказанного представления. Отличие в характере кривых десорбции полония, адсорбированного из воды и из $0,1N$ HNO_3, может быть связано также с происходящей в $0,1N$ HNO_3 диффузией ионов полония в стекло.

Полученные результаты по центрифугированию и ультрафильтрации также подтвердили изложенные представления о состоянии полония в разных средах. Результаты центрифугирования являются критерием дисперсности частиц. Применение наших обычных центрифуг позволяет

осадить частицы с радиусом порядка десятка микрон, т. е. центрифугируется та часть полония, которая связана с грубо дисперсными частицами. Поскольку при центрифугировании мы имеем дело с адсорбционными явлениями на присутствующих в растворе загрязнениях и на стенках



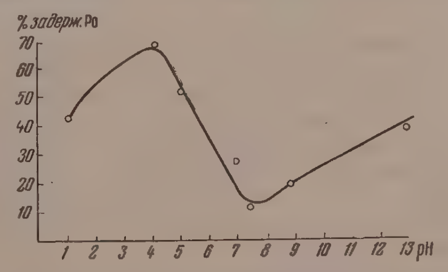
Фиг. 8. Десорбция полония 1N HNO_3 с кварцевого стекла в зависимости от условий адсорбции: *1*—из H_2O; *2*—из 0,1N NaOH; *3*—из 0,1N HNO_3



Фиг. 9. Осаждение полония методом центрифугирования в зависимости от pH при концентрации Po 10^{-13} *мол/л*

центрифужных пробирок, результаты воспроизводятся плохо и имеют скорее полуколичественный характер. Полученные результаты показали, что центрифугируются лишь грубо дисперсные частицы, представляющие собой частицы загрязнений, на которых адсорбирован радиоэлемент, так как максимум центрифугирования совпадает с максимумом адсорбционных свойств полония (фиг. 9), а в тех средах, где полоний проявляет преимущественно коллоидные свойства, количество отфугованного Po, так же как и величина адсорбции, стремится к нулю. Данные центрифугирования подтверждают, что при pH 8—10 полоний преимущественно образует нерастворимые соединения.

Данные ультрафильтрации, так же как и данные центрифугирования, являются критерием дисперсности частиц. В наших предварительных опытах мы воспользовались готовыми заводскими ультрафильтрами со средним диаметром пор 300 $m\mu$, которые, следовательно, могли задерживать только грубо дисперсные частицы. Результаты, полученные методом ультрафильтрации, показали (фиг. 10), что в этом случае максимальное задерживание полония ультрафильтрами совпадает с максимальной адсорбционной способностью полония. Минимальное же задерживание полония наблюдается в тех средах, в которых полоний находится в виде коллоидов. Следовательно, опыты по ультрафильтрации находятся в полном согласии с результатами, полученными другими методами.



Фиг. 10. Ультрафильтрация Po из растворов различных pH при концентрации Po 10^{-9} *мол/л*

В заключение остановимся вкратце на радиографическом методе, который очень широко применяется к изучению состояния радиоэлементов в растворе. Впервые Шамье [16] в 1927 г. применила радиографический метод к растворам. Сущность метода заключается в нанесении капель раствора радиоэлементов либо непосредственно на поверхность фотопластинки, либо на слюду, находящуюся в контакте с фотоэмульсией, либо на вазелин, которым смазывалась пластинка для предохранения от химического действия раствора. На фотографиях было обнаружено неоднородное распределение активности и наличие групп атомов. По подсчетам

Шамье в каждой такой группе должно содержаться 10^6—10^8 атомов полония, следовательно, такая группа не может состоять только из атомов полония и является адсорбционным образованием. По мнению Шамье, такие группы существуют в самом растворе, а не образуются при контакте раствора с поверхностью. Результаты дальнейших исследований радиографического метода Герцфинкеля и Едрзиевского [11], Хана [8], Вернера [7], Блау и Рона [12] привели к подтверждению и уточнению представлений Шамье.

Применяющаяся радиография растворов обычно рассматривается как метод изучения того, что происходит в растворе, но не учитываются происходящие при этом адсорбционные процессы, возможная адсорбция радиоэлементов слюдой, вазелином, парафином и фотоэмульсией при нанесении на них растворов радиоэлементов.

Вскоре после появления первых работ Шамье одним из нас совместно с Дейзенрот-Мысовской [17] было экспериментально показано, что радиографируется полоний, адсорбируемый слюдой, помещаемой на фотопластинку, и наблюдающееся на фотопластинках изображение характеризует лишь адсорбцию полония слюдой. В настоящем исследовании мы детально изучили распределение полония в фотоэмульсии при пропитке ее растворами полония различных концентраций и разных pH и сравнили его с распределением полония на поверхности слюды и стекла. Было установлено, что распределение полония во всех этих случаях имеет аналогичный характер; на полученных радиографиях наблюдается неоднородное распределение активности и наличие агрегатов активных атомов. Количественные исследования поглощения полония фотоэмульсией в зависимости от pH раствора и сравнение этого процесса с адсорбцией полония на слюде и стекле в аналогичных условиях показало несомненное сходство этих процессов и одинаковый характер зависимости их от pH растворов. Эти исследования позволяют утверждать, что полученные радиографии отражают лишь картину адсорбции радиоэлемента на поверхности, соприкасающейся с раствором, причем наблюдающиеся на радиографиях агрегаты активных атомов по своей природе являются адсорбционными образованиями, а сам метод радиографии применим к изучению состояния радиоэлементов в растворе лишь как метод изучения адсорбции вообще. Таким образом, радиография дает результаты, согласные с другими методами, и позволяет изучать лишь адсорбционные явления на поверхности соприкосновения с раствором, а не состояние радиоэлементов в самом растворе.

На основании всего изложенного нам представляется, что полученные результаты при применении различных методов исследования: 1) адсорбции стеклом; 2) десорбции со стекла; 3) электрохимического выделения на меди; 4) центрифугирования; 5) ультрафильтрации; 6) применения всех перечисленных методов при переменных концентрациях полония; 7) проведения во всех случаях повторных трехкратных опытов; 8) радиографии — позволяют дать однозначный ответ не только на вопрос о существовании истинных коллоидов полония, но и уточнить условия, при которых полоний находится в различных состояниях.

Изучение выделения полония электрохимическим путем позволило вычислить хотя бы приблизительную величину растворимости соединений полония. Разумеется, полученные значения растворимости не могут претендовать на большую точность, но они безусловно дают представление о порядке этой величины и позволяют объяснить образование коллоидов радиоэлементов с точки зрения наших обычных представлений, поэтому в образовании радиоколлоидов нет ничего специфического, связанного с их радиоактивной природой, и все полученные результаты можно перенести на обычные элементы.

Применение указанных методов проводится нами и к другим элементам — урану, рутению, радию и т. п. Мы полагаем, что начатое нами систе-

матическое изучение указанными методами поведения радиоэлементов в области малых концентраций позволит уточнить свойства и особенности поведения микроколичества этих элементов.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
9. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Paneth, Sitzber. **122**, 1637 (1913).
2. О. Хан, Прикладная радиохимия, Госхимиздат, М. 1947, стр. 64.
3. F. Paneth, Mitt. Inst. Radiumf. № 47, 55 (1915).
4. T. Godlewski, Koll. Z. **14**, 229 (1914).
5. H. Lachs, Koll.-Z. **21**, 172 (1917).
6. G. Hevesy, Mitt. Inst. Radiumf. № 115 (1918).
7. O. Werner, Z. Phys. Chem. A **156**, 89 (1931).
8. O. Hahn, O. Werner, Naturwiss. **17**, 961 (1929).
9. M. Haissinsky, Les Radiocolloides, Paris, 1934; Acta Phys. Chim. 3, № 4 (1935), C. r. **198**, 580 (1934).
10. C. Chamie, C. r. **190**, 1187 (1930); **192**, 1227 (1931), **194**, 1488 (1932).
11. H. Herzfinkel, H. Jedrzejowski, C. r. **188**, 1167 (1929).
12. M. Blau, E. Rona, Sitzber. Ak. Wiss. **139**, 275 (1930).
13. J. Schubert, J. phys. Coll. Chem. **52**, 340 (1948); J. Schubert, E. Cohn, Nucleonics 4, № 6, 2 (1951).
14. G. Schweitzer, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4178, 6186 (1952); **75**, 793, 4354, 6330 (1953); **76**, 941, 3348, 4321 (1954).
15. И. Е. Старик, Труды Радиевого института, 1, стр. 29; 2, стр. 91.
16. C. Chamie, C. r. **184**, 1243 (1927); **185**, 770, 1277 (1927); **186**, 1838 (1928); J. Phys. Rad. **10**, 44 (1929).
17. И. Е. Старик, М. Ю. Дейзенрот-Мысовская, ДАН, 1, 540 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

Э. А. БЛЮМБЕРГ, А. Н. ПОМАНСКИЙ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В СМЕСЯХ ВОДОРОДА С ОКИСЛАМИ АЗОТА

Способность водорода образовывать взрывчатые смеси не только с молекулярным кислородом, но и с химическими соединениями, содержащими кислород в связанном состоянии, известна давно. Наиболее распространенным примером химической системы такого рода являются смеси водорода с N_2O [1, 2, 3]. Имеются отдельные работы [4, 5, 6], посвященные изучению взрываемости смесей водорода с NO. Данных по взрыву смесей водорода с NO_2 в литературе вообще не имеется; установлено лишь смещение области воспламенения при добавках NO_2 к водородно-воздушным смесям при низких давлениях [7]. Скорости распространения и температура пламени в смесях водорода с NO и NO_2 были недавно определены в работе [8].

В работе [1] сообщаются данные по пределам распространения пламени в смесях водорода с закисью азота в закрытых стальных трубках диаметром 1,6 *см*, при искровом поджигании смеси. В этих условиях пламя распространялось в смесях, содержащих не менее 5% H_2 (нижний предел) и не более 75% H_2 (верхний предел). Приводятся также данные по сужению области распространения пламени в присутствии азота, аргона, гелия и CO_2. Ингибирующее действие этих разбавителей на распространение пламени в смесях водорода с N_2O уменьшается в ряду $He < CO_2 < N_2 < Ar$. В более поздней работе [2] было уточнено значение верхнего предела распространения пламени в смеси $H_2 + N_2O$, однако сообщаемое авторами значение 83,9% оказывается все же несколько ниже величины, определенной в настоящей работе. В работе [3] по изучению пределов распространения пламени в водородно-воздушных смесях определялось также смещение пределов при замене кислорода закисью азота. Нижний предел при этом меняется, верхний же уменьшается сильнее, чем следовало бы ожидать, исходя из количества кислорода в молекулах N_2O и O_2.

Хотя тот факт, что водород образует взрывчатые смеси с окисью азота, известен в литературе уже, по крайней мере, с 1887 г. [5], концентрационные пределы распространения пламени в таких смесях были определены значительно позже [6]: нижний предел 13,5% H_2, верхний — 49,4% H_2. При разбавлении смеси водорода с NO азотом в количестве 10% от общего количества смеси пределы распространения пламени сужаются до значений 14,3% нижний и 37,0% верхний. Эти опыты проводились во взрывной бюретке диаметром 1,5 *см* и длиной 30 *см* с платиновыми контактами, между которыми создавалась искра, поджигающая смесь (мощность искры в работе не сообщается).

Как видно из приведенного краткого обзора, в цитированных работах содержатся в основном отрывочные сведения о взрываемости водорода с N_2O и NO. Как правило, сообщаемые в этих работах значения концентрационных пределов занижены по сравнению с наблюдавшимися в наших исследованиях. Это обстоятельство связано, повидимому, с использованием этими авторами взрывных сосудов малого диаметра и недостаточно мощных источников зажигания горючей смеси. Кроме того, совершенно недостаточно изучалось влияние инертных разбавителей на области рас-

пространения пламени. Представляло интерес в рамках одной работы получить полные сведения об областях распространения пламени в смесях водорода с окислами азота и инертными разбавителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования

Как известно, значение концентрационных пределов распространения пламени зависит от размеров сосуда, от мощности источника зажигания, от температуры и давления смеси, от наличия в смеси различных примесей, от условий перемешивания смеси, от способности смеси к распространению холодного пламени и т. д. Поэтому при выборе методики исследования следует учитывать влияние этих факторов.

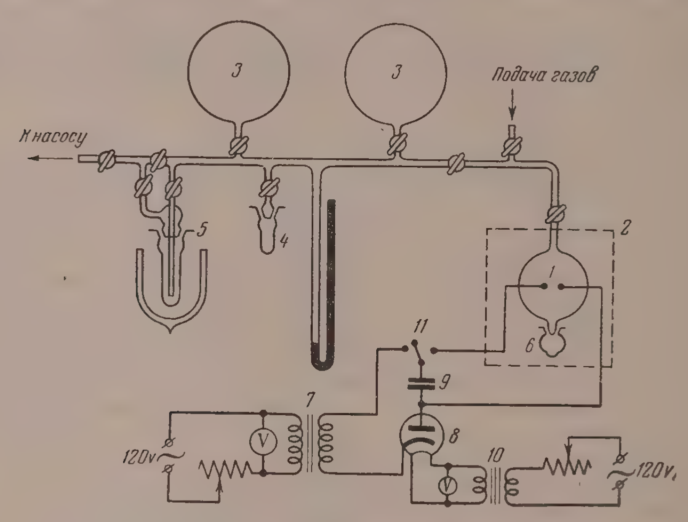
Концентрационные пределы расширяются при переходе от узких трубок к более широким, однако размеры сосудов, диаметр которых больше 5 *см*, как известно, перестают оказывать влияние на значения пределов. В настоящей работе использовались взрывные колбы диаметром 8 *см*, и влияние этого фактора на значения пределов таким образом было исключено. С ростом температуры концентрационные пределы расширяются. Увеличение давления сильно расширяет верхний предел и оказывает лишь небольшое действие на нижний. Уменьшение давления ниже атмосферного приводит к сокращению области распространения пламени и сближению верхнего и нижнего пределов. В нашей работе вопрос о влиянии давления и температуры на концентрационные пределы не рассматривался, и все опыты проводились при давлении 750 *мм* рт. ст. и температуре 20° с искровым поджиганием смеси.

Зажигающая способность искры определяется не только составом поджигаемой смеси, но и самим источником зажигания. При концентрациях, близких к обоим пределам, для поджигания смеси требуется бо́льшая мощность искры, чем внутри взрывоопасной области концентраций. Искра малой мощности может и не поджечь горючую смесь, которая при более сильной искре воспламеняется. Поэтому при определении концентрационных пределов всегда следует предварительно убедиться в том, что применяемая искра обладает достаточно большой мощностью. Следует заметить, что истинная энергия, выделяющаяся в искре, всегда меньше рассчитанной по электрическим характеристикам системы; коэффициент полезного действия искры, как установлено Зельдовичем и Симоновым [9], обычно не превышает нескольких процентов.

Для подтверждения того, что применявшаяся нами искра обладала достаточной и даже избыточной мощностью, были поставлены опыты по определению пределов распространения пламени в смеси водорода с воздухом при уменьшенной и увеличенной вдвое мощности искры. Эти опыты показали, что в обоих случаях значение пределов не меняется. Достаточная мощность искры, использовавшейся в настоящей работе, подтверждается также совпадением наших результатов по определению пределов распространения пламени в водородно-воздушных смесях с аналогичными данными, полученными в работе [3] при поджигании смеси открытым пламенем.

Схема установки, на которой производилось определение пределов распространения пламени, приведена на фиг. 1. Взрывная колба *1*, снабженная шлифом *6* для снижения избыточного давления до атмосферного и сохранения колбы, укреплялась внутри деревянного ящика *2*, одна сторона которого была заменена толстой пластиной из плексигласа для визуальных наблюдений за взрывом. В центр колбы впаяны контакты из молибдена для искрового поджигания смеси. Колба через кран присоединялась к вакуумной установке для откачки и наполнения смесью. Смесь водорода и окислов азота готовилась непосредственно во взрывной колбе. В предварительно откачанную колбу *1* подавались поочередно

H_2 (из баллона), N_2O или NO (из газометра) или NO_2 из пробирки *4*. Парциальное давление каждого компонента измерялось ртутным манометром. Поджигание смеси производилось через 5—6 *мин.* после смешения, что обеспечивало хорошее перемешивание газов. Искра, использовавшаяся для поджигания смеси, получалась от высоковольтной установки, схема которой дана на той же фиг. 1 вместе со схемой вакуумной части установки. Высокое напряжение (до 7,5 kV), получаемое на зажимах по-



Фиг. 1. Схема экспериментальной установки:
1 — взрывная колба; *2* — деревянный ящик со щитом; *3* — колбы для приготовления NO_2; *4* — пробирка для хранения NO_2; *5* — ловушка для откачки продуктов реакции; *6* — шлиф для уменьшения давления после взрыва; *7* — повышающий трансформатор; *8* — кенотрон КР-110; *9* — конденсатор 2 μF, *10* — понижающий трансформатор; *11* — переключатель

вышающего трансформатора *7*, выпрямлялось кенотроном КР-110 *8*, выпрямленный ток подавался на конденсатор *9* емкостью 2 μF. Катод кенотрона питался от понижающего трансформатора *10*, имеющего реостат в цепи первичной обмотки. После заряда конденсатора переключателем *11* к его обкладкам подключались контакты взрывной колбы (искровой промежуток 2 *мм*) и производился искровой разряд конденсатора. Мощность искры варьировалась изменением напряжения в первичной цепи повышающего трансформатора и кенотрона, а также изменением величины искрового промежутка.

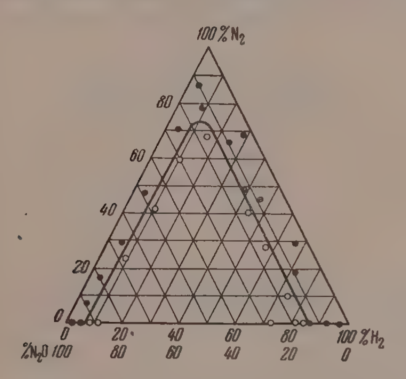
Водород применялся промышленный, из баллона. Закись азота получалась при термическом разложении нитрата аммония, очищалась от NO и собиралась над насыщенным раствором NaCl, в котором N_2O практически не растворяется. Окись азота получалась при действии соляной кислоты на раствор нитрата натрия в присутствии $FeCl_3$ и хранилась также в газометре над рассолом. Двуокись азота готовилась из окиси азота и кислорода. Реакция проводилась в вакуумной части установки фиг. 1. Окись азота смешивалась с избытком кислорода в откачанных стеклянных колбах *3*, образовавшаяся равновесная смесь двуокиси и четырехокиси азота ($2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$) откачивалась через ловушку *5*, погруженную в жидкий воздух; при этом весь кислород из системы удалялся. После откачки смесь размораживалась и хранилась в жидком виде в пробирке со шлифом *4*, присоединенной через кран к установке.

При комнатной температуре мы имеем дело с равновесной смесью $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$, содержащей значительное количество N_2O_4. При приготовлении смесей мы исходили всегда из измеряемого манометрически давле-

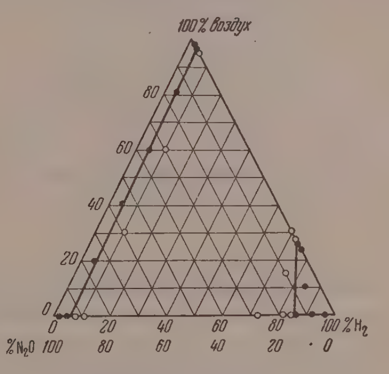
ния равновесной смеси, при расчете же истинного количества участвовавшего в реакции кислорода вводилась поправка на равновесие между двуокисью и четырехокисью азота с учетом изменения константы равновесия с температурой и давлением. В табл. 1 приведен результат такого расчета для условий наших опытов [$T = 20°$, $p_{общ} = 750$ *мм* рт. ст., парциальная упругость равновесной смеси $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ меняется в пределах от 75 *мм* (0,098 *ата*) до 675 *мм* (0,88 *ата*)].

Результаты опытов

Области распространения пламени в смесях H_2 с N_2O. Экспериментальные результаты по концентрационным пределам распространения пламени в смеси водорода с закисью азота, а также при разбавлении смесей инертным разбавителем (азотом) представлены на фиг. 2 в треу-



Фиг. 2. Область распространения пламени в смесях $H_2 + N_2O + N_2$
○ — взорвавшиеся смеси; ● — взрыв отсутствует. Эти же обозначения точек приняты на фиг. 3—8

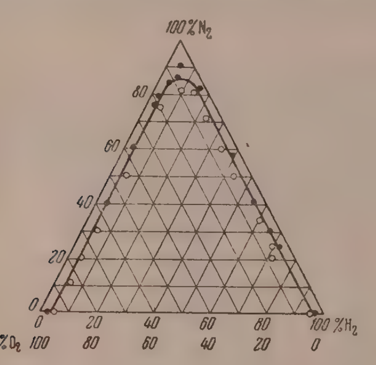


Фиг. 3. Область распространения пламени в смесях $H_2 + N_2O$ при разбавлении воздухом

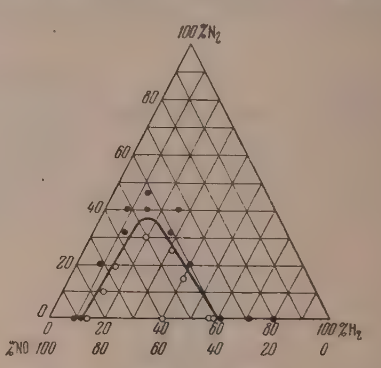
гольных координатах. По горизонтальной оси (основание равнобедренного треугольника) слева направо отложено содержание H_2 в смеси — в процентах, справа налево — содержание N_2O — в процентах; по наклонной оси (сторона треугольника)— содержание N_2 в смеси — в процентах. В этих координатах концентрация водорода в смеси определяется отрезком на горизонтальной оси, отсекаемым линией, проведенной через точку, отвечающую составу испытываемой смеси, параллельно левой стороне треугольника; концентрация N_2O — отрезком, отсекаемым линией, параллельной правой стороне треугольника. Концентрация N_2 в смеси определяется местом пересечения соответствующей горизонтали с наклонной осью (стороной треугольника). Светлыми точками на фиг. 2 обозначены взорвавшиеся смеси, черными — смеси, в которых взрыв не имел места. Область распространения пламени изображается площадью, ограниченной кривой, проведенной между черными и светлыми точками и горизонтальной осью.

Из фиг. 2 видно, что смеси водорода с N_2O в отсутствие азота взрывают в весьма широком интервале составов смеси — от 5,0 до 86,0% N_2O. По мере разбавления азотом область распространения пламени сужается, концентрационные пределы распространения пламени сближаются и, наконец, при 75% азота распространение пламени в смеси прекращается независимо от соотношения между H_2 и N_2O в смеси. Следует отметить, что невзрывчатыми оказываются все смеси, содержащие меньше 5% или больше 86% водорода, независимо от соотношения между остальными компонентами смеси (азот, N_2O).

При разбавлении смеси $H_2 + N_2O$ воздухом (фиг. 3) пламя попрежнему не распространяется во всех смесях, содержащих меньше 5% H_2. Что же касается верхнего предела, то он несколько уменьшается, приближаясь к 74% H_2, т. е. к величине предела в случае водородно-воздушной смеси. На фиг. 4 приведена определенная нами для сравнения область распространения пламени в смесях водорода с кислородом и азотом.



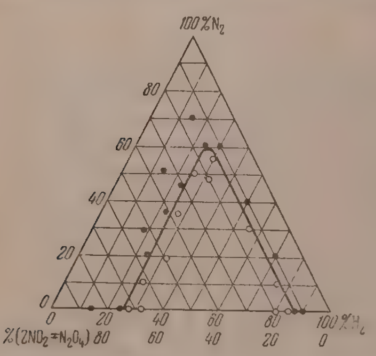
Фиг. 4. Область распространения пламени в смесях $H_2 + O_2 + N_2$



Фиг. 5. Область распространения пламени в смесях $H_2 + NO + N_2$

Из сопоставления фиг. 2 и 4 видно, что область распространения пламени в смесях водорода с N_2O оказывается несколько более узкой, чем для смесей водорода с кислородом, хотя и приближается к ней. Нижний предел в обоих случаях отличается незначительно, основное различие относится к верхним пределам.

Область распространения пламени в смесях H_2 с NO. На фиг. 5 в тех же треугольных координатах представлены экспериментальные результаты по определению концентрационных пределов распространения пламени в смесях $H_2 + NO$. Минимальная концентрация водорода, при которой возможно распространение пламени в этом случае, равняется 11,4% (нижний предел); максимальная — 60% H_2 (верхний предел.)



Фиг. 6. Область распространения пламени в смесях $H_2 + (2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4) + N_2$

При разбавлении азотом область взрывных концентраций сужается и уже при 40% азота в смеси распространения пламени не наблюдается. Таким образом, здесь мы имеем дело с заметно более узкой областью распространения пламени, чем в случае смесей водорода с N_2O и O_2.

Область распространения пламени в смесях H_2 с NO_2. Экспериментальные результаты по определению концентрационных пределов распространения пламени в смесях $H_2 + NO_2$ даны на фиг. 6. На фиг. 6 по горизонтальной оси справа налево отложено содержание в процентах равновесной смеси $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ в составе горючей смеси. Пользуясь табл. 1, легко можно определить соотношение N_2O_4/NO_2 в различных смесях с водородом. Область распространения пламени в смесях $H_2 + (2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4)$ оказывается сдвинутой в сторону больших концентраций водорода, нижний концентрационный предел, равный 25% H_2, значительно больше, чем в случае других окислов азота.

Значения концентрационных пределов распространения пламени в смесях водорода с окислами азота, воздухом и кислородом, определенные в настоящей работе, собраны в табл. 2. В последней графе табл. 2 приводится количество азота в горючей смеси, при котором прекращается распространение пламени при любых соотношениях между H_2 и окислителем. Из сопоставления полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее благоприятными для распространения пламени оказываются смеси водорода с кислородом, затем следуют смеси с N_2O, NO_2 и NO. В таком же порядке уменьшается количество азота, обеспечивающее полное пассивирование смеси.

Таблица 1

Состав смесей водорода с N_2O_4 и NO_2 при различных парциальных упругостях равновесной смеси при 20°

% равновесной смеси $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ в составе горючей смеси	Парциальная упругость равновесной смеси $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ в *ата*	Степень диссоциации в %	Состав горючей смеси в %		
			NO_2	N_2O_4	H_2
10,0	0,098	44,9	6,2	3,8	90,0
20,0	0,200	33,4	10,0	10,0	80,0
30,0	0,294	27,8	12,4	17,6	70,0
40,0	0,39	24,3	15,7	24,3	60,0
50,0	0,49	21,9	17,9	32,1	50,0
60,0	0,59	20,0	20,0	40,0	40,0
70,0	0,69	18,7	21,9	48,1	30,0
80,0	0,78	17,5	23,8	56,2	20,0
90,0	0,88	16,5	25,5	64,5	10,0

Примечание. Выражение для константы равновесия взято из [10]:

$$\lg K = -\frac{2692}{T} + 1{,}75 \lg T + 0{,}00484\, T - 7{,}144 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3{,}062$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1+\frac{4P}{K}}} \qquad [NO_2] = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

Таблица 2

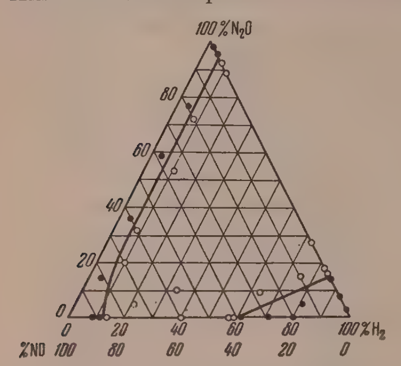
Концентрационные пределы распространения пламени

Состав смеси	Количество H_2 в предельной смеси в %		Количество азота в смеси, необходимое для полной флегматизации смеси
	нижний предел	верхний предел	
H_2+N_2O	5,0	86,0	75,0
H_2+NO	11,4	60,0	40,0
$H_2+(2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4)$	24,0	87,6	60,0
H_2+воздух	4,0	74,0	62,0
H_2+O_2	4,0	96,0	82,0

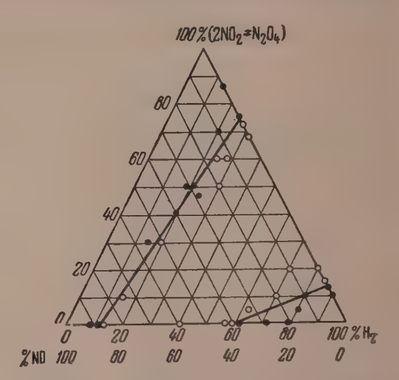
Мы изучили также распространение пламени в условиях, когда окисляющим агентом является не тот или иной индивидуальный окисел, а смесь окислов азота, взятых в различных пропорциях. В этой серии опытов составлялись и испытывались на взрываемость при поджигании искрой тройные смеси: ($H_2 + NO + N_2O$) и ($H_2 + NO + NO_2$), в которых содержание каждого из окислов азота в отдельности менялось от нуля до вели-

чины, отвечающей его концентрации на нижнем (по водороду) пределе распространения пламени в смеси водорода с этим окислом. В случае смесей с NO_2, как и прежде, бралась равновесная смесь $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$. Результаты этих опытов представлены в виде графиков в треугольных координатах на фиг. 7 и 8.

Как видно из фиг. 7, смеси ($H_2 + NO + N_2O$) оказываются взрывчатыми в очень широкой области составов смеси. Пламя не распространяет-



Фиг. 7. Область распространения пламени в смесях $H_2 + NO + N_2O$



Фиг. 8. Область распространения пламени в смесях $H_2 + NO + NO_2$

ся, как и в случае закиси азота, лишь в смесях, содержащих менее 5% и более 86% водорода. При добавках N_2O к смеси водорода с NO область распространения пламени сильно расширяется и уже при 15% N_2O мы имеем дело практически со смесью $H_2 + N_2O$, а не со смесью $H_2 + NO$.

Область распространения пламени в смеси $H_2 + NO + NO_2$ представлена на фиг. 8. Суммарный эффект введения NO_2 в смесь $H_2 + NO$ выражается в довольно большом расширении области распространения пламени. Это происходит из-за того, что по мере увеличения содержания в смеси NO_2 повышение верхнего концентрационного предела расширяет область сильнее, нежели ее сужает увеличение нижнего предела.

Если же исходить из смесей $H_2 + N_2O$ и $H_2 + NO_2$, то на основании фиг. 7 и 8 можно сказать, что разбавление этих смесей окисью азота приводит к сокращению области воспламенения в соответствии с более узкими концентрационными пределами в смеси $H_2 + NO$.

ВЫВОДЫ

Определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях водорода с окислами азота (N_2O, NO_2, NO) и инертным разбавителем (азотом) при разных соотношениях между компонентами смеси.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
19.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Posthumus, Rec. trav. chem. 309, 332 (1930).
2. B. Smith, J. W. Linnet, J. Chem. Soc. 1953, 37.
3. A. Egerton, J. Powling, Proc. Roy. Soc. 193, 172 (1948).
4. M. Berthelot, Ann. chim. phis. 87, 205 (1882).
5. S. Cooke, Proc. Phil. Soc. Glasg. 18, 294 (1887), Chem. News 57, 130 (1888).
6. E. W. Lindeijer, Rec. trav. chem. 56, 105 (1937).
7. C. H. Gibson, C. N. Hinschelwood, Trans. Far. Soc., 559 (1928).
8. W. G. Parker, H. G. Wolfhard, Fourth Symposuim (International) on combustion, 1954, стр. 429.
9. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Симонов, ЖФХ 23, 1361 (1949).
10. M. Bodenstein, Z. phys. Chem. 100, 68 (1922).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

И. И. КОРНИЛОВ, Е. Н. ПЫЛАЕВА и М. А. ВОЛКОВА

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ТИТАН—АЛЮМИНИЙ

Диаграмма состояния системы титан—алюминий исследовалась рядом авторов [1—4]. В ранних работах [1] были изучены сплавы двойной системы, содержащие от 0 до 37% титана. В этих работах имеются указания на существование в системе соединения $TiAl_3$ (62,7% Al). Соединение $TiAl_3$ плавится инконгруэнтно и образует с алюминием эвтектику при 0,03% Ti. В более поздних работах [2—4] авторы исследовали сплавы системы титан—алюминий со стороны титана. Кроме соединения $TiAl_3$, была установлена промежуточная гамма-фаза на основе соединения TiAl (36,02%Al). Эта фаза образуется по перитектической реакции и имеет тетрагональную гранецентрированную решетку. В опубликованных работах на диаграмме состояния кривые ликвидуса, а также линии перитектического равновесия проведены пунктиром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление сплавов. В настоящей работе исследовались сплавы двойной системы титан—алюминий с содержанием до 70% Al следующими методами: термического анализа, микроструктуры, твердости, рентгеноструктурного анализа, жаропрочности. Для приготовления сплавов применялись: титан, содержащий 99,5% Ti, и алюминий 99,99%-ной чистоты. Сплавы с содержанием до 37,5% Al приготовлялись методами порошковой металлургии, после чего плавились в индукционной печи в вакууме. Остальные сплавы, содержащие алюминий до 70%, были приготовлены методом плавки чистых металлов. Изменение веса образцов контролировалось взвешиванием их до и после плавки. Обычно оно составляло менее 0,5% от веса образца.

Термический анализ. Для изучения диаграммы плавкости системы на пирометре Курнакова были записаны кривые охлаждения сплавов, содержащих алюминия от 20 до 70%. Вес образцов составлял 30—40 г. Плавка проводилась в индукционной печи в токе чистого аргона. Сплавы, богатые титаном, плавились в тиглях из двуокиси тория, остальные — в корундизовых тиглях, обмазанных двуокисью циркония. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой. Для определения температуры кристаллизации сплавов с 97,5, 95 и 90% титана применялась танталовольфрамовая термопара. Данные термического анализа сведены в табл. 1. На фиг. 1 изображена диаграмма состояния двойной системы титан — алюминий, построенная на основе экспериментальных данных. На диаграмме изображены три ветви кривой ликвидуса, отвечающие соответственно кристаллизации β-твердого раствора на основе титана, γ-твердого раствора на основе соединения TiAl и соединения $TiAl_3$. Ветви ликвидуса пересекаются при температурах 1510 и 1400°, отвечающих перитектическим равновесиям:

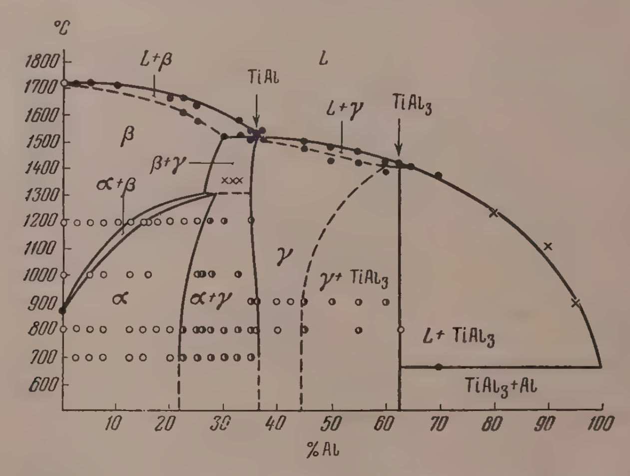
1. $\beta +$ расплав $\rightleftarrows \gamma$ при 1510°
2. $\gamma +$ расплав $\rightleftarrows TiAl_3$ » 1400°

Таблица 1

Результаты термического анализа

Содержание Al в %	Температурные остановки в °С		Содержание Al в %	Температурные остановки в °С	
	первая	вторая		первая	вторая
2,5	1720		37,5		1500
5	1720		45	1490—1470	
10	1710		50	1460—1420	
20	1660		55	1460—1420	
22,5	1660—1610		60		1420—1380
25	1630—1570		62,7	1410	
33	1560	1520	65		1400
35		1500	70	1410	660
36,02		1510			

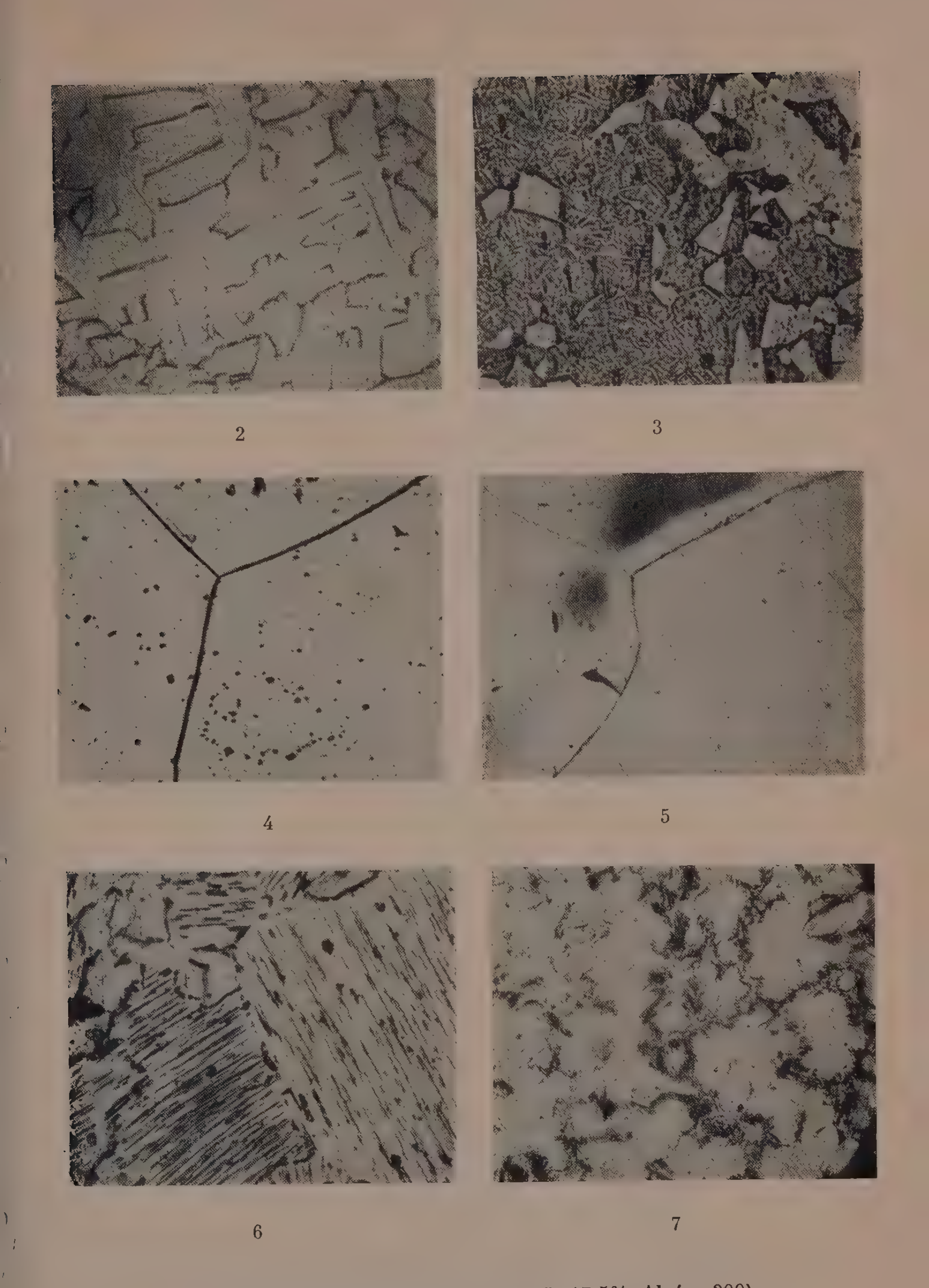
При 660° в системе со стороны Al существует эвтектическое равновесие с эвтектической точкой, соответствующей 0,03% Ti (1). Алюминий повышает температуру полиморфного превращения титана. С целью определения температуры превращения α-модификации в β-модификацию производилась дифференциальная запись кривых нагревания на пирометре Курнакова образцов чистого титана и сплава с 2,5% Al в атмосфере аргона. Были определены следующие температуры начала превращения α-фазы в β-фазу: для чистого титана — 870°; для сплава с 2,5% Al—930°, что соответствует литературным данным.



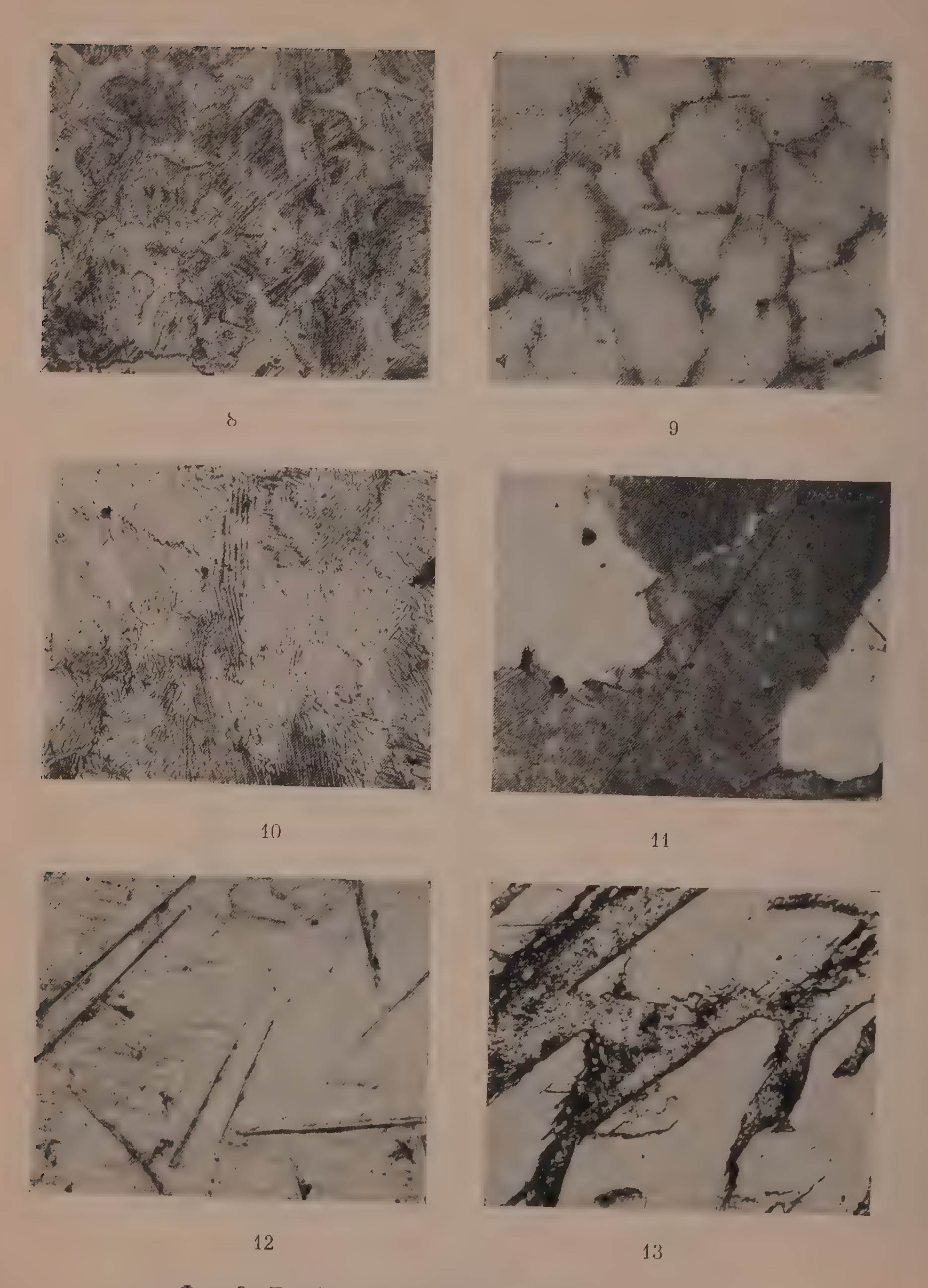
Фиг. 1. Диаграмма состояния двойной системы титан — алюминий (диаграмма плавкости по данным авторов)

Микроструктура. Исследование микроструктуры проводилось на литых образцах и на образцах, закаленных с различных температур. Сплавы запаивались в кварцевые ампулы под вакуумом и подвергались следующей термической обработке:

1) гомогенизационный отжиг при 1200° — 48 *ч*, при 1100° — 500 *ч* и медленное охлаждение в печи; 2) закалка в воде после выдержки в часах при указанных температурах: 1200° — 48 *ч*, 1000°—100 *ч*, 800°— 200 *ч*, 700°—330 *ч*.



Фиг. 2. Литой сплав, содержащий 17,5% Al (× 200)
Фиг. 3. Закаленный с 1200° сплав, содержащий 15% Al (× 200)
Фиг. 4. Закаленный с 1200° сплав, содержащий 22,5% Al (× 200)
Фиг. 5. Закаленный с 800° сплав, содержащий 17,5% Al (× 200)
Фиг. 6. Закаленный с 800° сплав, содержащий 22,5% Al (× 200)
Фиг. 7. Литой сплав, содержащий 30% Al (× 200)



Фиг. 8. Литой сплав, содержащий 35% Al (× 200)
Фиг. 9. Литой сплав, содержащий 28 % Al (× 200)
Фиг. 10. Закаленный с 800° сплав, содержащий 28% Al (× 200)
Фиг. 11. Закаленный с 800° сплав, содержащий 40% Al (× 200)
Фиг. 12. Закаленный с 800° сплав, содержащий 45% Al (× 200)
Фиг. 13. Литой сплав, содержащий 70% Al (× 200)

Такая длительная выдержка при термообработке сплавов была необходима вследствие того, что равновесное состояние в этих сплавах устанавливается медленно. Для травления шлифов применялся реактив следующего состава: 1 часть плавиковой кислоты, 1 часть глицерина, 1 часть азотной кислоты. Образцы, имеющие структуру α-твердого раствора, травились серной кислотой (1:1), нагретой до температуры около 90°. Микроструктурный анализ сплавов подтверждает данные термического анализа.

Начиная с чистого титана до сплава с содержанием 37,5% Al, из расплава первично кристаллизуется β-фаза — твердый раствор на основе β-титана, имеющий решетку объемно-центрированного куба. Микроструктура сплавов с первичным выделением β-фазы в литом состоянии имеет вид длинных тонких пластин (фиг. 2).

Сплавы, закаленные с 1200°, представлены на фиг. 3 и 4. Образец с 7,5% Al обнаруживает распавшуюся β-фазу, ввиду неустойчивости ее в условиях закалки. Структура сплава в области (α + β) представлена на фиг. 3 (15% Al), α-фаза присутствует в виде светлых зерен: распавшаяся β-фаза — в виде мелких игольчатых выделений. Сплавы, содержащие от 17,5 до 25% Al, закаленные с 1200°, имеют полиэдрическую структуру α-твердого раствора (фиг. 4). Образцы сплавов двойной системы титан — алюминий, закаленные с 800° и содержащие от 0 — 20% Al, обнаруживают структуру α-твердого раствора (фиг. 5). Сплав с 22,5% Al при 800° показывает распад зерен α-твердого раствора и выделение γ-фазы в результате уменьшения растворимости алюминия в титане при понижении температуры (фиг. 6). При 1510° в системе протекает перитектическая реакция между кристаллами β-фазы, содержащими 29,5% Al, и расплавом, содержащим 37,5% Al с образованием γ-твердого раствора на основе соединения TiAl.

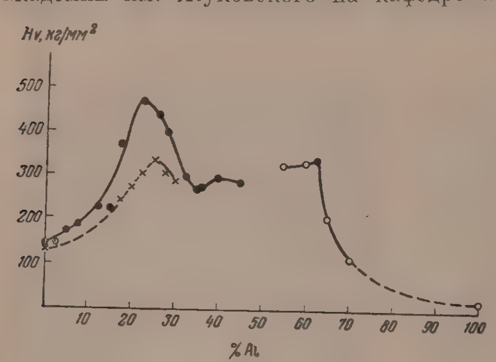
На фиг. 7 представлена структура литого сплава с 30% Al; она состоит из первичных кристаллов распавшегося β-твердого раствора, которые окружены γ-фазой в виде темных штрихов. Сплав с 35% Al содержит остатки нерастворившейся α′-фазы, а также выделившуюся в результате перитектической реакции γ-фазу в виде зерен, имеющих на снимке темную окраску (фиг. 8). При температуре ~ 1300° (определенной методом закалки образцов с температуры выше и ниже указанной) в системе протекает перитектоидная реакция. Перитектоидное превращение претерпевают сплавы, содержащие от 26 до 35% Al. На примере сплава с 28% Al можно наблюдать ход процесса перитектоидной реакции. На фиг. 9 представлен литой образец сплава с 28% Al из области (β + γ); на фиг. 10 — тот же образец, закаленный с 900°. Как видно из фиг. 10, сплав претерпел превращение в твердом состоянии; в нем присутствуют фазы (α + γ).

Подобную структуру имеют все сплавы, содержащие от 27,5 до 35% Al, закаленные с температур ниже температуры перитектоидного превращения. Сплавы из области γ-фазы имеют характерную микроструктуру, приведенную на фиг. 11 (она состоит из зерен γ-твердого раствора). При 1400° в области между 60—65% Al в системе протекает вторая перитектическая реакция между расплавом и твердой γ-фазой с образованием соединения $TiAl_3$. Микроструктура сплава из двухфазной области (γ + + $TiAl_3$) представлена на фиг. 12; она состоит из зерен γ-твердого раствора и игольчатых выделений соединения $TiAl_3$ (последнее в чистом виде хрупкое). На фиг. 13 представлена микроструктура образца с 70% Al, показывающая первичные пластины соединения $TiAl_3$ и эвтектику.

Твердость двойных сплавов. Образцы сплавов после различных термических обработок испытывались на твердость на приборе Виккерса алмазной пирамидкой при нагрузке 10 *кг*. Сплавы, содержащие алюминия от 60% и выше, подвергались испытанию на твердость в литом состоянии. Полученные данные представлены в табл. 2 и изображены графически на фиг. 14. Из хода кривых можно видеть, что по мере приближения к

предельной растворимости алюминия в титане твердость сплавов резко возрастает. Увеличение твердости продолжается до границы двухфазной области ($\alpha + \gamma$). За пределом насыщения твердого раствора твердость понижается, и в области соединения TiAl она соответствует минимальному значению. В однофазной области γ-твердого раствора твердость изменяется по кривой, обращенной выпуклостью вверх; в двухфазной области ($\gamma + TiAl_3$) она слегка возрастает до состава соединения $TiAl_3$. От состава, отвечающего соединению $TiAl_3$, твердость резко уменьшается по кривой вплоть до чистого алюминия. Кривая твердости в области составов сплавов, недостаточно изученных, проводится нами пунктиром.

Рентгеноструктурное исследование. Исследование структуры сплавов рентгеновским методом проводилось в Военно-воздушной инженерной академии им. Жуковского на кафедре авиационного материаловедения совместно с А. Я. Снетковым. Порошки для исследования получались размельчением образцов, длительно отожженных при 800°. Для снятия наклепа порошки дополнительно отжигались в запаянных кварцевых ампулах при 800° в течение 24 *ч*. Исследование проводилось в камере Дебая ($d = 57{,}4$ *мм*) и в камере Закса для обратной съемки. При съемке в камерах типа Дебая применялось железное излучение. По рентгенограммам, полученным в камере Дебая по асимметричному методу закладки пленки, определялся фазовый состав и тип кристаллической структуры. При съемке в камере типа Закса применялось медное излучение. По рентгенограммам, полученным в камерах Закса, измерялись параметры решетки a и c α-твердого раствора.



Фиг. 14. График зависимости твердости по Виккерсу сплавов двойной системы титан — алюминий — от состава: • — закалка с 800°; × — закалка с 1200°; ○ — литые

Рентгенограммы сплавов, содержащих от 0—25% Al, полученные в камерах Дебая, имели одну систему линий, отвечающую гексагональной плотно упакованной решетке (фаза α). Рентгенограмма сплава с 28% Al обнаружила существование двух фаз, обладающих одна гексагональной

Таблица 2

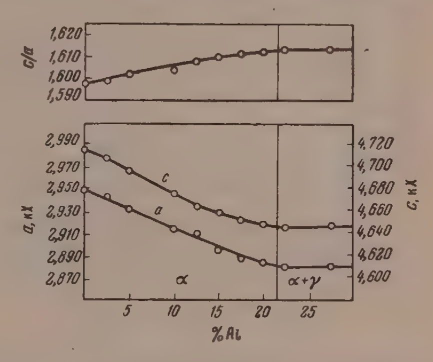
Твердость сплавов двойной системы Ti — Al по Виккерсу при $p = 10$ *кг*

Содержание Al в вес. %	Твердость по Виккерсу в *кг/мм²*: закалка с 800°	Твердость по Виккерсу в *кг/мм²*: закалка с 1200°	Содержание Al в вес. %	Твердость по Виккерсу в *кг/мм²*: закалка с 800°	Твердость по Виккерсу в *кг/мм²*: закалка с 1200°	Содержание Al в вес. %	Литые сплавы
0	150	131	26	442		55	327
2,5	146		27,5	434	302	60	333
5	176		28	403		62,7	334
7,5	187	164	30		285	65	207
10	127		32,5	299		70	116
12,5	232	221	35	272		100	15,5
15	228		36,02	279			
17,5	373		40	299			
22,5	433		45	283			
25	381	366					

решеткой (α) с плотной упаковкой, а другая — тетрагональной решеткой с центрированными гранями (γ-фаза).

На рентгенограммах сплавов, содержащих от 32,5 до 50% Al, были установлены линии, отвечающие только одной тетрагональной решетке (фаза γ). Сводка измерений параметров решетки для α-фазы представлена в табл. 3.

На фиг. 15 графически изображено влияние содержания алюминия на параметры гексагональной плотно упакованной решетки. Параметры решетки *a* и *c* α-твердого раствора (фиг. 15) при увеличении в сплаве количества алюминия значительно уменьшаются; отношение *c/a* возрастает. При достижении предела насыщения твердого раствора параметры решетки *a* и *c* становятся постоянными. Вблизи границы предельной растворимости кривые зависимости параметров решетки α-твердого раствора от концентрации алюминия становятся пологими, но их наклон все же значительнее, чем в работе Бампса, Кесслера, Хансена [3]. Нами, в отличие от указанных авторов, рентгенографическим методом определена предельная концентрация алюминия в α-твердом растворе титана, которая при 800° составляет 21,6% Al.



Фиг. 15. Влияние алюминия на параметры гексагональной решетки α-фазы системы Me — Al

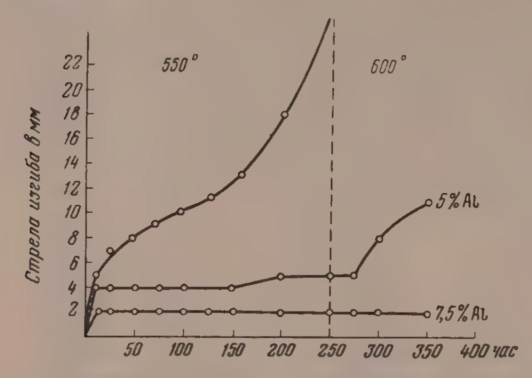
Исследование жаропрочности. Жаропрочность сплавов системы титан — алюминий исследована нами впервые центробежным методом [5] при температуре 550° и напряжении 15 *кг/мм²*. Содержание алюминия в исследованных сплавах изменялось от 0 до 27,5%. Время деформации при температуре 550° составило 250 *ч* и после этого при температуре 600° и при том же напряжении — 50 *ч*. Данные по деформации на изгиб действием центробежной силы двойных сплавов в зависимости от содержания алюминия приведены в табл. 4 и на фиг. 16 и 17. В качестве меры жаропрочности принято изменение стрелы изгиба в миллиметрах в зависимости от времени, а также время достижения заданной стрелы изгиба (2 и 4 *мм*) в зависимости от содержания в сплавах алюминия. Исследо-

Таблица 3

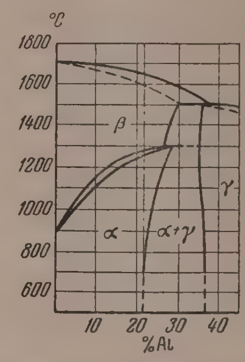
Результаты рентгенографического исследования сплавов двойной системы металл — алюминий

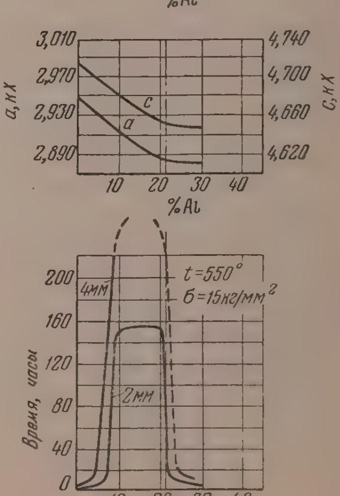
Содержание Al		Фазы	Параметры решетки		c/a
в вес. %	в атомн. %		akX	ckX	
0	0	α	2,950	4,716	1,598
2,5	4,37	α	2,944	4,708	1,599
5,0	8,53	α	2,932	4,696	1,602
10,0	16,49	α	2,915	4,676	1,604
12,5	20,25	α	2,901	4,664	1,608
15,0	23,86	α	2,895	4,658	1,609
17,5	27,37	α	2,888	4,652	1,611
20,0	30,76	α	2,885	4,649	1,612
22,5	34,01	α	2,880	4,645	1,613
25,0	37,19	α+γ	—	—	—
27,5	40,09	α+γ	2,881	4,647	1,613

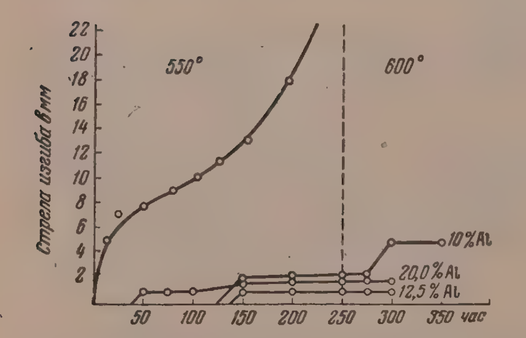
вание показывает, что жаропрочность сплавов при этих условиях испытания повышается по мере увеличения содержания алюминия в твердом растворе α-титана. При этом характерно, что жаропрочность сплавов возрастает до 20—21% Al, т. е. до концентрации алюминия, отвечающей предельной растворимости в α-титане. Сплавы двухфазной области (α + γ), содержащие 22,5, 27,5% Al, оказались менее жаропрочными, чем сплавы



Фиг. 16. Жаропрочность двойной системы титан—алюминий в зависимости от содержания алюминия (0; 5; 7,5%) при σ=15 кг/мм²







Фиг. 17. Жаропрочность двойной системы титан — алюминий в зависимости от содержания алюминия (0; 10; 20; 12,5%) при σ=15 кг/мм²

Фиг. 18. Диаграмма состояния и состав свойства системы титан — алюминий

с 15—21% алюминия. На фиг. 18 приведена диаграмма растворимости алюминия в титане в сопоставлении с изменением параметров кристаллической решетки и временем достижения стрелы изгиба в 2 и 4 *мм* при испытании на жаропрочность.

Из фиг. 18 видно, что в двойной системе титан—алюминий при умеренных температурах испытания между жаропрочностью, химическим составом и строением сплавов имеется определенная зависимость, которая наблюдалась на ряде других металлических систем [6—10]. Сплавы, лежащие в области твердых растворов предельного насыщения, имеют более высокую жаропрочность, чем чистый титан или ненасыщенные твердые растворы на его основе. Максимальную жаропрочность имеют сплавы, составы которых расположены близко к границе насыщения твердых растворов.

Таблица 4

Изменение стрелы изгиба в миллиметрах для сплавов двойной системы в процессе испытания на жаропрочность при 550° и σ 15 *кг/мм²*

Время в часах	Содержание Al в вес. %								
	0,0	2,5	5	7,5	10	15	20	22,5	27,5
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	3	1	2	2	0	0	0	3	2
5	4	2	2	2	0	0	0	3	4
10	6	2	4	2	0	0	0	4	5
15	6	2	4	2	0	0	0	Разруш.	6
25	6	2	4	2	0	0	0		Разруш.
50	6	2	4	2	0	0	1		
75	6	2	4	2	0	0	1		
100	6	2	4	2	0	0	1		
150	7	5	4	2	2	2	2		
200	7	5	5	2	2	2	2		
250	8	6	6	2	2	2	2		
275*	18	10	10	2	2	2	2		
300*	45	11	11	2	2	3	2		

* При 600°.

ВЫВОДЫ

1. Изучена диаграмма состояния двойной системы Ti — Al методами: термического, микроструктурного, рентгеноструктурного анализа, твердости и жаропрочности.

2. В системе Ti — Al происходят следующие превращения:

а) перитектическая реакция $\beta +$ расплав $\rightleftarrows \gamma$ при температуре 1520° между 29,5 и 37,5% Al; б) перитектическая реакция $\gamma +$ расплав $\rightleftarrows TiAl_3$ при температуре 1400° между 60 и 64% Al; в) перитектоидная реакция $\beta + \gamma \rightleftarrows \alpha$ при температуре 1300° между 26 и 35% Al; г) температура превращения α-фазы в β-фазу повышается от 870 при 0% Al до температуры 1300° при 27,5% Al.

3. Растворимость алюминия в титане при температуре 1200° составляет 26% Al, при температуре 800° — 21,6% Al.

4. Алюминий уменьшает параметры решетки α-твердого раствора: a — от 2,95 до 2,881 kX; c — от 4,716 до 4,646 kX; отношение c/a возрастает почти линейно с 1,598 до 1,613.

5. Твердость титано-алюминиевых сплавов увеличивается по мере увеличения содержания алюминия, растворенного в α-фазе титана. Твердость сплавов, лежащих в области γ-фазы, значительно ниже твердости сплавов, лежащих в области α-твердого раствора.

6. Изучение жаропрочности сплавов двойной системы при 550° и $\sigma = 15$ *кг/мм²* центробежным методом показало, что жаропрочность сплава зависит от состава и строения сплавов.

7. По мере увеличения концентрации алюминия в твердом растворе α-титана жаропрочность сплавов возрастает.

8. Максимальная жаропрочность отвечает сплавам, расположенным вблизи границы предельной растворимости алюминия в титане. Сплавы двухфазной области (α + γ) имеют пониженную жаропрочность по сравнению со сплавами из области твердых растворов.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова

Поступило
29.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, 1, Металлургиздат, М., 1941, стр. 160.
2. H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay, R. J. Iaffe, J. of Metals 3, № 12, 1150 (1951).
3. E. Bumps, H. Kessler, M. Hansen, J. of Metals 4, № 6, 609 (1952).
4. M. Hansen, H. Kessler a. D. Pherson, Trans. Am. Soc. of Metals, 44, 518 (1952).
5. И. И. Корнилов, Изв. сектора ФХА 18, 72 (1949).
6. И. И. Корнилов, Л. И. Пряхина и Т. Ф. Чуйко, Изв. Сектора ФХА 19, стр. 437 (1949).
7. И. И. Корнилов, ДАН 67, № 6, 1037 (1949).
8. И. И. Корнилов, Р. С. Минц и С. Д. Оноприенко, ДАН 88, № 4, 683 (1953)
9. И. И. Корнилов и П. Б. Будберг, ДАН 100, № 1, 73 (1955).
10. И. И. Корнилов и В. В. Космодемьянский, Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 90 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

В. В. ГЕРАСИМОВ и И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ ДИФФУЗИОННОГО ТОКА И ТОЛЩИНУ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ

Значительная часть коррозионных процессов с кислородной деполяризацией протекает с диффузионным контролем. Механизм восстановления кислорода изучался в ряде работ [1—4], но влияние температурного фактора не было исследовано. Представляется интересным исследовать изменение с температурой величины предельного диффузионного тока и толщины диффузионного слоя. Разработанная Левичем [5] теория переноса вещества в размешиваемом растворе позволяет рассчитать толщину диффузионного слоя (δ) и величину предельного диффузионного тока (I_d).

$$\delta = 1{,}63 \cdot D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}}; \qquad (1)$$

$$I_d = 0{,}617\, nFD^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} c, \qquad (2)$$

где D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость раствора; ω — угловая скорость; c — концентрация диффундирующего вещества; n — число электронов, участвующих в реакции, и F — число Фарадея.

В настоящей работе исследовалось влияние температуры на δ и I_d. Измерения проводились на медном вращающемся электроде в растворе $0{,}005N$ $FeCl_3$ + $0{,}1N$ HCl и на медном амальгамированном вращающемся электроде в $1{,}0N$ $NaCl$. Скорость размешивания во всех опытах 1500 *об/мин*. Измерения проводились по методике, разработанной Кабановым и Сивер [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катодные поляризационные кривые, полученные на медном амальгамированном электроде в растворе $1{,}0\,N$ $NaCl$ (фиг. 1) в области кислородной деполяризации, имеют два перегиба. Первый перегиб отвечает реакции образования перекиси водорода

$$O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-; \qquad (3)$$

Таблица 1

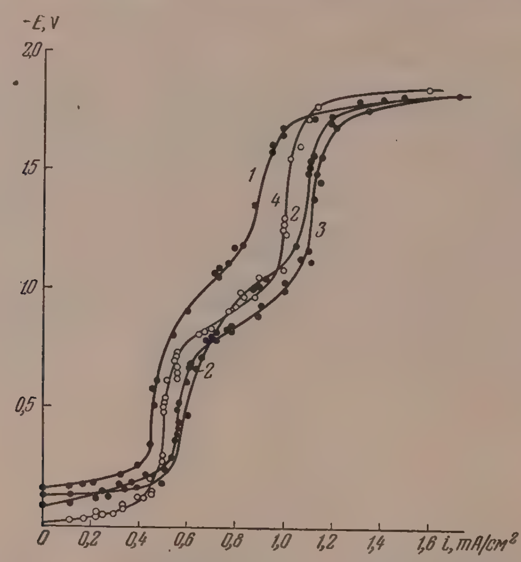
Влияние температуры на толщину диффузионного слоя в растворах $0{,}005\ N$ $FeCl_3 + 0{,}1\ N$ HCl на медном вращающемся электроде (1500 *об/мин*)

Температура в °C	$D \cdot 10^{-5}$ в $см^2/сек$	$\nu \cdot 10^{-2}$ в пз	Расчетные данные		Экспериментальные данные	
			I_d в $mA/см^2$	$\delta \cdot 10^{-3}$ в $см$	I_d в $mA/см^2$	$\delta \cdot 10^{-3}$ в $см$
20	0,51	1,05	6,8	1,06	6,80	1,06
40	0,72	0,656	9,9	1,08	10,0	1,07
50	0,85	0,549	11,7	1,09	12,0	1,06
80	1,35	0,356	16,7	1,18	17,0	1,16
30	0,623					

второй перегиб соответствует ионизации кислорода до ионов гидроксила

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-. \quad (4)$$

Потенциалы, при которых на поляризационных кривых имеют место перегибы, соответствующие реакциям (3) и (4), хорошо согласуются со значениями, полученными Томашовым [2] и Кольгофом и Миллером [7].



Фиг. 1. Катодные поляризационные кривые на амальгамированном вращающемся электроде в 1,0*N* NaCl при 1500 *об/мин*: *1*—95°; *2*—80°; *3*—50°; *4*—20°

В табл. 1 и 2 приведены рассчитанные по формулам (1) и (2) и экспериментально полученные значения I_d и δ. Значения ν приняты по справочнику [8]; концентрация кислорода — по данным [8, 9]. Коэффициент диффузии $FeCl_3$ при 20° вычислен, исходя из экспериментально полученного значения I_d по уравнению (2); для других температур вычислен по данным Торре [10]. Величина коэффициента диффузии кислорода рассчитывалась по уравнению:

$$D = \frac{kT}{6\pi r}, \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура и r — радиус диффундирующей молекулы. Величина r определялась из

Таблица 2

Влияние температуры на толщину диффузионного слоя в растворе 1,0*N* NaCl на вращающемся медном амальгамированном электроде (1500 *об/мин*)

Температура в °С	$D \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$	$\nu \cdot 10^{-2}$ в пз	Расчетные данные			Экспериментальные данные				Концентрация кислорода 10^{-7} в $моль/см^3$
			$n=2$	$n=4$		$n=2$		$n=4$		
			I_d в $mA/см^2$	I_d в $mA/см^2$	$\delta \cdot 10^{-3}$ в $см$	I_d $mA/см^2$	$\delta \cdot 10^{-3}$ в $см$	I_d в $mA/см^2$	$\delta \cdot 10^{-3}$ в $см$	
20	1,97	1,087	0,508	1,016	1,64	0,5	1,66	1,00	1,66	2,18
50	3,90	0,610	0,580	1,16	1,87	0,56	1,93	1,12	1,93	1,44
80	6,5	0,402	0,605	1,21	2,07	0,60	2,08	1,10	2,26	1,00
95	8,0	0,340	0,447	0,895	2,15	0,45	2,13	0,9	2,13	0,625

значения D_{O_2} при 18° по уравнению (5). D_{O_2} при 18° получался экстраполяцией данных Ландольта [3]. Экспериментальные значения δ получались по уравнению

$$\delta_{эксп} = \frac{nFCD}{I_{d_{эксп}}}. \quad (6)$$

Из данных табл. 1 и 2 следует, что расчетные значения δ и I_d хорошо согласуются с полученными экспериментально. В растворах $0{,}005N\,FeCl_3 + 0{,}1N\ HCl$ концентрация деполяризатора не меняется и I_d практически линейно растет с температурой. В растворе $1{,}0N$ NaCl концентрация кислорода уменьшается с температурой и I_d проходит через максимум. Толщина диффузионного слоя увеличивается с температурой. Из анализа уравнения (1) следует, что δ зависит от коэффициента диффузии в большей степени, чем от вязкости (D входит в степени $^1/_3$, а вязкость в степени $^1/_6$). Коэффициент диффузии растет с температурой и толщина диффузионного слоя при постоянном размешивании также увеличивается

$$\frac{\delta_{80}}{\delta_{20}} = \frac{1{,}62\omega^{-\frac{1}{2}} D_{80}^{\frac{1}{3}} \nu_{80}^{\frac{1}{6}}}{1{,}62\omega^{-\frac{1}{2}} D_{20}^{\frac{1}{3}} \nu_{20}^{\frac{1}{6}}} = \left(\frac{D_{80}}{D_{20}}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\nu_{80}}{\nu_{20}}\right)^{\frac{1}{6}} = 1{,}4 \cdot 0{,}79 = 1{,}1. \quad (7)$$

Отношение полученных экспериментально δ_{80} и δ_{20} равно 1,095.

Из исследования кинетики катодного процесса следует, что на медном и железном вращающихся электродах в растворе $1{,}0N$ NaCl значения I_d (табл. 3) при всех температурах меньше, чем рассчитанные и полученные

Таблица 3

Значения *n* при различных температурах (1500 *об/мин*)

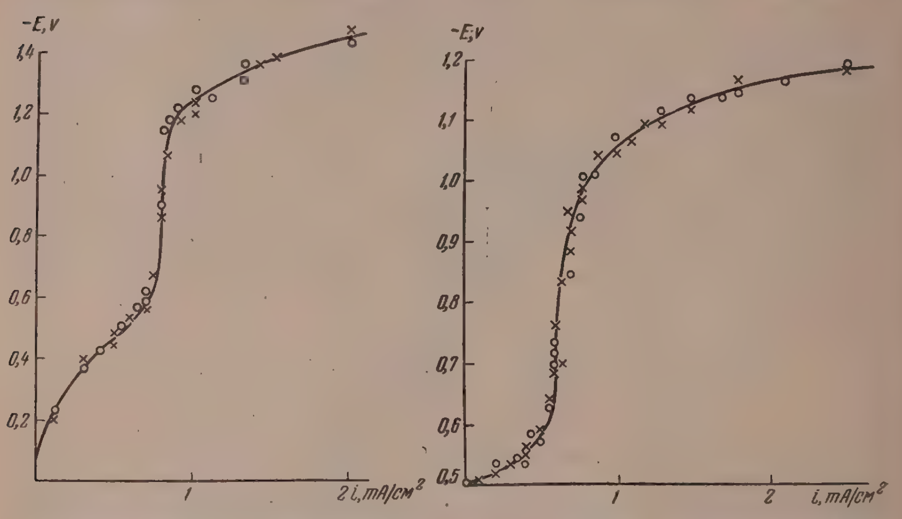
Температура в °C	Медь		Железо	
	I_d в *m* А/см²	*n*	I_d в *m* А/см²	*n*
20	0,8	3,15	0,64	2,53
50	0,89	3,17	0,77	2,65
80	0,74	2,45	0,65	2,15
95	0,5	2,23	0,50	2,23

экспериментально на амальгамированном электроде при восстановлении кислорода по реакции (4), $n = 4$, и больше, чем при реакции (3), что можно усмотреть из данных табл. 2. Это свидетельствует о том, что в данных условиях на меди и железе восстановление кислорода идет частично по реакции (3) до перекиси водорода и частично по реакции (4). Аналогичное явление было отмечено Кабановым и Сивером [6].

Предположение о том, что уменьшение значения предельного диффузионного тока на меди и железе в растворе $1{,}0N$ NaCl (по сравнению с I_d при $n = 4$) получается вследствие экранирования части поверхности окисными пленками, следует отвергнуть по следующим соображениям. Равновесный потенциал катодных реакций восстановления Cu_2O, CuO и $Cu(OH)_2$ в нейтральной среде равен 0,053 — 0,19V [2]. Из фиг. 2 следует, что медный электрод заполяризовывался до потенциалов, более отрицательных, чем 0,1V. При этих потенциалах окислы и гидроокислы меди должны восстановиться. Совпадение прямого и обратного хода катодных поляризационных кривых на меди (фиг. 2) подтверждает это положение. Аналогичное явление наблюдается на железе (фиг. 3). Томашов [2]

также отмечает, что при потенциалах — 1,0 — 1,2V окислы на меди и железе восстанавливаются.

В настоящее время не существует теории, позволяющей рассчитать δ в неразмешиваемом электролите. В табл. 4 представлены значения δ,

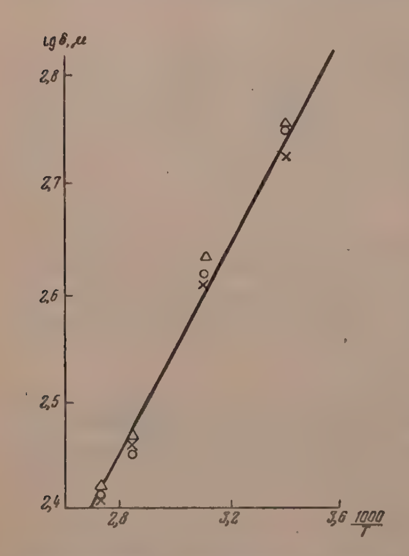


Фиг. 2. Катодные поляризационные кривые на меди в растворе 1,0N NaCl при 1500 *об/мин*: ○ — прямой ход; × — обратный ход

Фиг. 3. Катодные поляризационные кривые на железе в растворе 1,0N NaCl при 1500 *об/мин*: ○ — прямой ход; × — обратный ход

рассчитанные по уравнению (6) из значений I_d, экспериментально измеренных на платине в 0,0047N $FeCl_3$ + 0,1N HCl, и на меди и железе в 1,0N NaCl в открытой и закрытой системе (где концентрация кислорода не меняется с температурой). Из данных табл. 4 следует, что с ростом температуры величина δ уменьшается в среднем от 0,05 *см* при 20° до 0,025 *см* при 95°. Из фиг. 4 следует, что в качестве первого приближения можно принять прямолинейную зависимость между $\lg \delta$ и $1/T$

$$\lg \delta = 1,11 + \frac{476}{T}, \qquad (8)$$



Фиг. 4. Зависимость толщины диффузионного слоя от температуры в неразмешиваемых электролитах, вычисленная по уравнению (8), и экспериментальные данные:

○ — медь в растворе 1,0N NaCl (открытая система);
Δ — медь в растворе 1,0N NaCl (закрытая система);
× — железо в растворе 1,0N NaCl (открытая система)

В неразмешиваемом электролите с увеличением температуры на величину δ влияют два противоположно действующих фактора: 1) за счет изменения коэффициента диффузии и вязкости δ увеличивается; 2) за счет усиления перемешивания, обусловленного конвекцией, δ уменьшается. Последнее обстоятельство оказывается решающим. Интенсивность конвекционного перемешивания при данной температуре не являет-

Таблица 4

Влияние температуры на толщину диффузионного слоя в неразмешиваемых электролитах

Температура в °C	Платина в растворе 0,0047N $FeCl_3$+ 0,1NHCl		1,0N NaCl							
			медь				железо			
			открытая система		закрытая система		открытая система		закрытая система	
	I_d в mA/см²	δ в см	I_d в mA/см²	δ в см	I_d в mA/см²	δ в см	I_d в mA/см²	δ в см	I_d в mA/см²	δ в см
20	0,145	0,047	0,023	0,056	0,023	0,056	0,02	0,052	0,02	0,052
30	0,209	0,042								
40	0,275	0,0365								
50	0,35	0,034	0,040	0,042	0,055	0,046	0,035	0,041	0,045	0,048
80	0,61	0,028	0,055	0,028	0,105	0,029	0,048	0,028	0,081	0,036
95			0,043	0,0256	0,145	0,026	0,042	0,0256	0,110	0,033

ся строго постоянной и в каждом отдельном случае будет зависеть от условий термостатирования, формы и размеров сосуда и образца, скорости испарения электролита и т. д. В силу этого и значения δ не являются строго определенными, что и приводит к значительному расхождению данных у разных исследователей [2, 11—13].

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось влияние температуры на величину предельного диффузионного тока и толщину диффузионного слоя на медном, железном и медном амальгамированном электродах в спокойных и размешиваемых растворах хлористого натрия и хлорного железа.

2. В неразмешиваемых электролитах при постоянной концентрации кислорода предельный диффузионный ток увеличивается. Когда концентрация кислорода меняется вследствие уменьшения температуры его растворимости, предельный ток достигает своего максимального значения при 80°, после чего снижается.

3. В размешиваемом электролите толщина диффузионного слоя увеличивается с температурой. В неразмешиваемых электролитах δ уменьшается с температурой благодаря усиленному перемешиванию, обусловленному конвекцией.

4. На железе и меди в растворах 1,0N NaCl кислород восстанавливается частично до перекиси водорода и частично до ионов гидроксила.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
2. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР, М.-Л., 1947.
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. П. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. Моск. ун-та, 1952.
4. А. И. Красильщиков, ЖФХ 23, 332 (1949).
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, М., 1953.
6. Ю. Г. Сивер и Б. П. Кабанов, ЖФХ 22, 53 (1948); 23, 43 (1949).
7. I. M. Kolthoff, C. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. 63, № 3, 1013 (1941).
8. Справочник химика. 3. Госхимиздат, М., 1951.
9. W. Breckheimer, I. D'Ans, Werkstoffe und Korrosion 5, № 2, 43 (1954).
10. M. Torre, An. Asoc. guim. argentina 3, 8 (1915).
11. С. Н. Кричмар, ДАН 100, № 3, 484 (1955).
12. П. Н. Коваленко, ЖПХ 23, № 10, 1066 (1950).
13. E. Brunner, Z. phys. Chem. 47, 56 (1904).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

И. Е. НЕЙМАРК, Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. И. РАСТРЕНЕНКО и Н. В. БОРУНОВА

ИЗМЕНЕНИЕ МАКРОСТРУКТУРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОБРАБОТКИ ВОДЯНЫМ ПАРОМ И ПРИ ПРЕССОВАНИИ

Трудно восстанавливаемые окиси металлов часто применяются как катализаторы, а также в качестве носителей с целью увеличения поверхности катализаторов и предохранения от рекристаллизации при повышенных температурах. Между тем причины старения окисей металлов еще недостаточно изучены. Особенного внимания заслуживает вопрос о влиянии водяных паров на процессы старения окисей металлов, так как вода выделяется при превращении гидроокиси металла в окись и является одной из наиболее часто встречающихся примесей в химических реакциях.

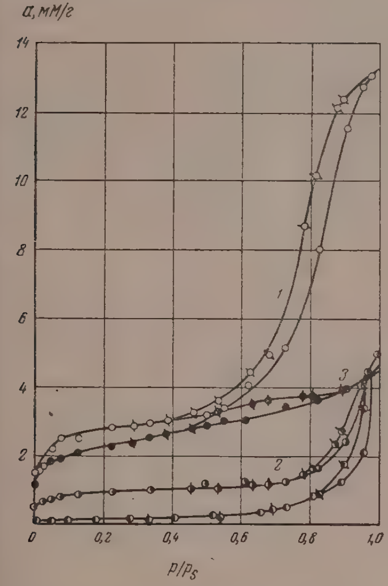
Ормонт [1] указывает, что процессы старения, условно обозначаемые им $[S] \rightarrow [S]_n$, во всех интервалах температур протекают с уменьшением свободной энергии, причем примеси могут ускорить их или замедлить. Маслянский и Шендерович [2] нашли, что при восстановлении трехокиси молибдена под давлением водородом, содержащим 2% водяных паров, получается совершенно неактивная двуокись бурого цвета. При восстановлении сухим водородом получается каталитически активный, вероятно, более высокодисперсный, препарат черного цвета. Бом [3], Фрике и Северин [4], Вейтбрахт и Фрике [5] изучали изменение структуры окиси алюминия и глин под влиянием обработки водяным паром рентгенографическим и электронно-микроскопическим методами.

В настоящей работе изменение макроструктуры окиси алюминия под влиянием обработки водяным паром изучалось методами адсорбции и катализа. Полученные результаты показывают, что в процессе обработки водяным паром при 350° макроструктура окиси алюминия претерпевает глубокие изменения. Повидимому, при этом происходит укрупнение мицеллярных агрегатов, составляющих скелет геля, мелкие поры исчезают, а преобладающий радиус переходных пор возрастает. Величина удельной поверхности окиси алюминия после обработки водяным паром снизилась с 355 до 125 $м^2/г$. В отсутствие паров воды столь резкое снижение величины удельной поверхности окиси алюминия достигается лишь при прокаливании при температурах около 1000° [6]. Одновременно снизилась каталитическая активность окиси алюминия в реакциях дегидратации. Вероятно, дезактирование окиси алюминия обусловлено ее рекристаллизацией под влиянием водяного пара при повышенных давлении и температуре.

Таким образом, следует учитывать, что в процессах с участием паров воды под давлением первоначальная структура используемых окисных катализаторов и носителей может сильно изменяться. Обработка водяным паром может служить методом регулирования характера пористости окисных катализаторов и носителей.

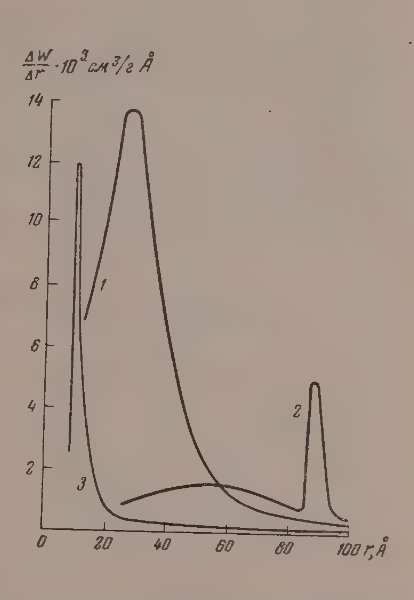
Рекристаллизованные крупнопористые окисные катализаторы, вероятно, будут мало активны в реакциях при относительно невысоких температурах, но могут оказаться более активными в реакциях, протекающих

при высоких температурах, скорость которых часто лимитируется процессами диффузии. Естественно предположить, что природные силикаты, в течение продолжительного времени соприкасающиеся с водяными парами под давлением породы, постепенно рекристаллизуются и поэтому обладают значительно меньшей удельной поверхностью, чем искусственно приготовленные.



Фиг. 1. Изотермы сорбции паров метилового спирта на образцах окиси алюминия:

1— образец исходный, необработанный; 2— образец, обработанный водяным паром; 3— образец, прессованный при 20 000 *атм*. Нижняя кривая — изотерма по бензолу на образце, обработанном водяным паром. Десорбционные точки со штрихами



Фиг. 2. Кривые распределения объема переходных пор по эффективным радиусам для образцов окиси алюминия:

1 — необработанного, исходного, 2 — обработанного водяным паром и 3 — прессованного при 20 000 *атм*

В работе изучалось также изменение макроструктуры окиси алюминия под влиянием прессования под давлением в 20 000 *атм*. Полученные результаты указывают, что при прессовании разрушаются переходные поры окиси алюминия и снижается ее удельная каталитическая активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изменение макроструктуры окиси алюминия в процессе обработки водяным паром

Порошок окиси алюминия нагревался в автоклаве в течение 5 *ч* при 350° и 100 *атм* давления водяных паров и формовался в зерна 3 × 3 *мм*. Для установления структурной характеристики образцов окиси алюминия, обработанных и не обработанных водяным паром, определялся их кажущийся удельный вес, статическая активность по бензолу и метиловому спирту, а также измерялись изотермы сорбции и десорбции паров метилового спирта и бензола в вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами.

На фиг. 1 приведены сорбционно-десорбционные изотермы паров метилового спирта на образцах окиси алюминия: не подвергавшегося

воздействию водяных паров (*1*), подвергавшегося воздействию водяных паров (*2*); для последнего образца приведена также изотерма по бензолу. Адсорбция выражена в миллимолях на грамм. На фиг. 2 даны вычисленные кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов.

В таблице приведена структурная характеристика исследованных образцов окиси алюминия, а именно; кажущаяся плотность δ и вычисленный по разности кажущейся и истинной плотностей суммарный объем пор V_{Σ}, объемы сорбированных паров бензола и метилового спирта в жидком состоянии из насыщенных паров V_s, величины радиусов, соответствующие максимумам кривых распределения объема пор по их эффективным радиусам. Удельная поверхность вычислялась из изотерм адсорбции, выраженных в линейных координатах уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), а также по методу Киселева, по величине адсорбции при относительном давлении $p/p_s = 0,1$. Взятые для расчетов и приведенные в таблице величины удельной поверхности являются усредненными.

Таблица

Структурная характеристика образцов окиси алюминия ($\delta = 3,02$ *г/см²*)

Образец	Кажущаяся плотность δ в *см³/г*	Суммарная пористость V_{Σ} в *см³/г*	Сорбция из насыщен. паров при 20° V_s в *см³/г*		Удельная поверхность в *м²/г*	Преобладающий радиус переходных пор $\bar{r}$ в Å
			по CH_3OH	по C_6H_6		
1 — исходный необработанный	0,89	0,79	0,50	0,54	355	30
2 — обработанный водяным паром	0,91	0,77	0,42	0,41	125	90
3 — прессованный под давлением 20 000 *атм*	2,20	0,12	0,12	0,12	280	10

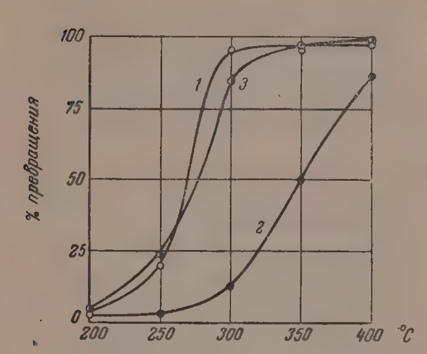
Из таблицы и фигур видно, что после обработки водяным паром структура окиси алюминия резко изменилась: почти в три раза уменьшилась величина удельной поверхности, а преобладающий радиус пор возрос с 30 до 90Å. На исходном образце (изотерма *1*) сорбция осуществляется как за счет адсорбции в микропорах с малым радиусом ($<$10Å), так и в процессе капиллярной конденсации в переходных порах при сравнительно высоких относительных давлениях; на образце, обработанном водяным паром (изотерма *2*), поглощение паров метилового спирта происходит, в основном, в процессе капиллярной конденсации (поры с $\bar{r} \approx 90$Å).

Изменение активности окиси алюминия в реакции дегидратации муравьиной кислоты

Изучалась активность окиси алюминия в реакции дегидратации муравьиной кислоты 85%-ной концентрации, пропускавшейся с объемной скоростью 1,5 $ч^{-1}$. Степень превращения кислоты определялась по выходу газа из 1 *мл* кислоты. Из фиг. 3 видно, что активность окиси алюминия после ее обработки водяным паром резко снизилась. Потребовалось повысить почти на 100° температуру реакции, чтобы достигнуть такой же степени распада, как и на необработанном образце. Это снижение активности согласуется с фактом сильного уменьшения величины удельной поверхности окиси алюминия в процессе обработки водяным паром.

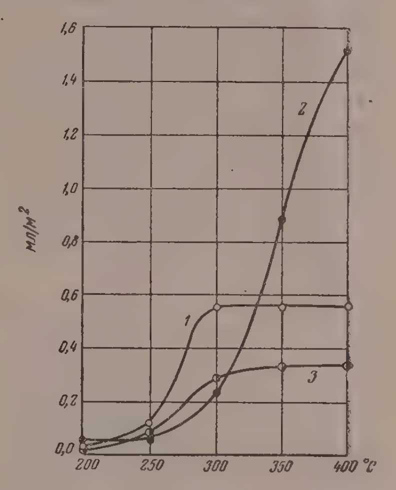
На фиг. 4 представлена удельная каталитическая активность образ-

цов окиси алюминия в этой реакции, рассчитанная на 1 $м^2$ ее поверхности. Из фиг. 4 видно, что при температурах ниже 300° их удельная активность отличается незначительно. При температурах выше 300° активность образца, не обработанного водяным паром, почти не изменилась, а обработанного — сильно возросла. Очевидно, эти различия в поведении



Фиг. 3. Каталитическое разложение муравьиной кислоты на образцах окиси алюминия:

1 — исходном; *2* — предварительно обработанном водяным паром; *3* — прессованном при 20 000 *атм*



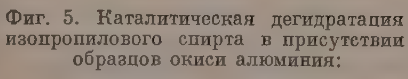
Фиг. 4. Каталитическая активность образцов окиси алюминия в реакции разложения муравьиной кислоты, отнесенная к единице поверхности ($м^2$), на образцах:

1 — исходном; *2* — предварительно обработанном водяным паром; *3* — прессованном при 20 000 *атм*

двух образцов окиси алюминия связаны с ризличием в их макроструктуре. Под влиянием обработки водяным паром преобладающий радиус переходных пор увеличился в три раза, вследствие чего поверхность этого образца стала более доступной и более полно используемой в реакции.

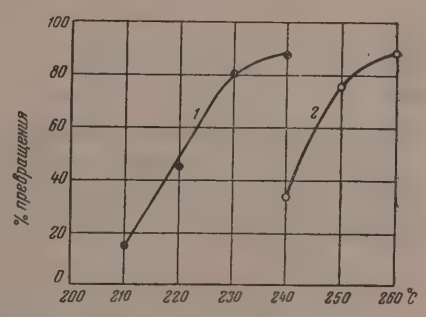
Изменение активности окиси алюминия в реакциях дегидратации этилового и изопропилового спиртов

Над образцом окиси алюминия, не подвергавшемся обработке водяным паром, этиловый спирт с измеримой скоростью дегидратируется уже при 270°. При 310° степень его превращения (объемная скорость 0,12 $ч^{-1}$)



Фиг. 5. Каталитическая дегидратация изопропилового спирта в присутствии образцов окиси алюминия:

1 — необработанный; *2* — предварительно обработанный водяным паром

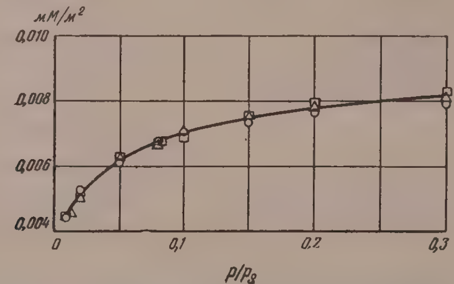


достигает 93,3%. Этиловый спирт, пропущенный над образцом этой же окиси алюминия, подвергнутом обработке водяным паром, не дегидратируется даже при 400—425°. Активность окиси алюминия после обработки водяным паром снизилась также в реакции дегидратации изопропилового спирта (фиг. 5).

Изменение макроструктуры и каталитической активности окиси алюминия под влиянием прессования

Окись алюминия прессовалась в специальном мультипликаторе, описанном ранее [7], под давлением в 20 000 *атм*. Структурная характеристика прессованного образца приведена в таблице и изображена на фиг. 1—2 (кривые *3*). Из таблицы и фиг. 1—2 видно, что в процессе прессования кажущаяся плотность окиси алюминия возросла почти в 2,5 раза, объем переходных пор уменьшился в 5 раз, на что указывает уменьшение гистерезисной петли (фиг. 1). Удельная поверхность снизилась с 355 до 280 $м^2/г$, а эффективный радиус пор уменьшился с 30 до 10Å. Таким образом, при механическом воздействии в первую очередь разрушаются переходные поры. Эти результаты согласуются с полученными ранее при исследовании изменения макроструктуры силикагеля при прессовании под высоким давлением [8].

Из фиг. 3 следует, что оба катализатора (прессованная и непрессованная окись алюминия) обладают почти одинаковой активностью в реакции дегидратации муравьиной кислоты, считая на единицу объема; их удельная активность, рассчитанная на 1 $м^2$ поверхности, при низких температурах отличается незначительно. При более высоких температурах прессованная окись алюминия обладает значительно меньшей удельной активностью, чем непрессованная (фиг. 4). Очевидно, что эти различия в активности связаны с различиями в характере пористости катализаторов.



Фиг. 6. Изотермы сорбции паров метилового спирта на образцах окиси алюминия, отнесенные к единице поверхности ($м^2$):

О—исходном; Δ — обработанном водяным паром; □ — прессованном

В прессованном образце пористая структура представлена главным образом микропорами ($r < 10$Å), а переходные поры, подвергшиеся разрушению под действием сверхвысокого давления, почти отсутствуют, что видно из сопоставления ординат на кривых $\frac{\Delta W}{\Delta r}$ и r. Недостаточность переходных пор приводит к явлению диффузионного торможения реакции.

Об одинаковой природе активности адсорбирующей поверхности непрессованной, прессованной и обработанной водяным паром окиси алюминия свидетельствует совпадение абсолютных изотерм адсорбции паров метилового спирта, отнесенной к единице поверхности адсорбента (фиг. 6).

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось изменение макроструктуры и каталитической активности окиси алюминия под влиянием обработки водяным паром и при прессовании под давлением в 20 000 *атм*.

2. Установлено, что при обработке водяным паром уменьшается каталитическая активность окиси алюминия, резко снижается величина ее

удельной поверхности, микропоры почти исчезают, а объем переходных пор возрастает. Обработка водяным паром может служить методом регулирования характера пористости окисных катализаторов.

3. В процессе прессования возрастает кажущаяся плотность окиси алюминия и происходит разрушение переходных пор, приводящее к снижению ее удельной каталитической активности при повышенной температуре, вследствие диффузионного торможения процесса.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
20. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ормонт, ЖФХ 21, 569 (1947).
2. Г. Маслянский и Ф. Шендерович, ЖФХ 14, 1301 (1940).
3. F. Bohm, Z. anorg. allg. Chem. 149, 207 (1925).
4. R. Fricke, H. Severin, Z. anorg. allg. Chem. 205, 287 (1932)
5. G. Weitbrecht, R. Fricke, Z. anorg. allg Chem. 253, 9(1945).
6. Г. Боресков, В. Дзисько и М. Борисова, ЖФХ 27, 1176 (1953).
7. Л. Ф. Верещагин, Л. Х. Фрейдлин, А. М. Рубинштейн и И. У. Нуманов, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 809.
8. Л. Х. Фрейдлин, Л. Ф. Верещагин, И. Е. Неймарк, И. У. Нуманов и Р. Ю. Шейнфайн, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 945.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

М. И. КАБАЧНИК и В. А. ГИЛЯРОВ

ОБ ИМИДАХ АЛКИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ
ТРИАЛКИЛ-N-ФЕНИЛИМИДОФОСФАТЫ

В предыдущей статье [1], посвященной синтезу и исследованию свойств диалкиланилидофосфитов, мы описали реакцию алкилирования диалкиланилидофосфитов натрия галоидными алкилами, которая привела к образованию эфиров фенилимидоалкилфосфиновых кислот:

$$(RO)_2P-NNaC_6H_5 + R^1X \rightarrow (RO)_2P(=NC_6H_5)R^1 + NaX.$$

Вещество такого же строения было синтезировано нами также действием фенилазида на эфир алкилфосфинистой кислоты:

$$(C_2H_5O)_2P-R^1 + C_6H_5N_3 \rightarrow (C_2H_5O)_2P(=NC_6H_5)R^1 + N_2.$$

Полученные фенилимиды были первыми представителями имидов алкилфосфиновых кислот. Соответствующие имиды алкилфосфорных кислот (I) являются азотистыми аналогами алкилфосфатов (II) или алкилтиофосфатов (III)

$$(RO)_3P=NR^1 \quad (I) \qquad (RO)_3P=O \quad (II) \qquad (RO)_3P=S. \quad (III)$$

Если последние два класса веществ давно известны и хорошо изучены, то имиды алкилфосфорных кислот до сих пор не были описаны.

Органические производные пятивалентного фосфора, содержащие группировку атомов $P=N$, были описаны Штаудингером с сотрудниками [2]; они получали их действием фенилазида на триарилфосфины:

$$(C_6H_5)_3P + C_6H_5N_3 \rightarrow (C_6H_5)_3P=NC_6H_5 + N_2.$$

Недавно Хорнер и Гросс [3] подробно изучили эту реакцию и применили ее к разнообразным азидам. Однако во всех случаях, кроме упомянутого выше нашего синтеза, реакция Штаудингера применялась к фосфинам, а не к эфирам кислот трехвалентного фосфора. В соответствии с этим получающиеся имиды относились к классу триарилфосфинимидов (IV) — азотистых аналогов окисей (V) или сульфидов (VI) триарилфосфинов

$$(C_6H_5)_3P=NR \quad (IV) \qquad (C_6H_5)_3P=O \quad (V) \qquad (C_3H_5)_3P=S. \quad (VI)$$

Фосфинимиды, как показали исследования Штаудингера с сотрудниками, обладают многими весьма интересными свойствами. Тем более интересных

свойств следовало ожидать от имидных производных алкилфосфорных или алкилфосфиновых кислот типа (I), содержащих $\sigma\pi$ -сопряженную систему связей $R - O - \overset{|}{\underset{|}{P}} = N -$. Близкого типа вещества были систематически исследованы Кирсановым с сотрудниками [4]. Реакцией пятихлористого фосфора с амидами карбоновых или сульфокислот они получали трихлорфосфазоацилы:

$$Ac{\cdot}NH_2 + PCl_5 = 2HCl + Ac{\cdot}N = PCl_3,$$

а из последних действием спиртов и других реагентов — разнообразные их производные. Однако вещества Кирсанова содержат ацильную группировку при азоте, т. е. являются смешанными имидами двух кислот — фосфорной и карбоновой или сульфоновой. Веществ типа (I) методом Кирсанова получить, повидимому, невозможно.

Таблица

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
1	$(CH_3O)_3P = NC_6H_5$	44—45 (2·10⁻⁴)	1,5232	1,1713
2	$(C_2H_5O)_3P = NC_6H_5$	118—119 (1,5)	1,5022	1,0743
3	$(C_3H_7O)_3P = NC_6H_5$	122 (1)	1,4920	1,0297
4	$(i\text{-}C_3H_7O)_3P = NC_6H_5$	49—50 (2·10⁻⁴)	1,4880	1,0116
5	$(C_4H_9O)_3P = NC_6H_5$	144—145 (1)	1,4885	1,0036
6	$(C_2H_5O)_2P(O)N{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$	91—92 (1)	1,5030	1,1233
		99 (1,5)	1,5030	1,1237
7	$(C_2H_5O)_2P(O)N{<}^{C_2H_5}_{C_6H_5}$	91 (0,5)	1,4972	1,0917
8	$(C_2H_5O)_2P(O)N{<}^{COCH_3}_{C_6H_5}$	84—84,5 (0,01)	1,5038	1,1670

Мы исследовали реакцию фенилазида с триалкилфосфитами и нашли, что она гладко и с хорошими выходами приводит к триалкил-N-фенилимидофосфатам:

$$(RO)_3P + C_6H_5N_3 \rightarrow (RO)_3P = NC_6H_5 + N_2.$$

В таблице приведены константы полученных веществ (веществ № 1—5)*. Эфиры кислот пятивалентного фосфора (триалкилфосфаты, диалкиланилидофосфаты), равно как и диалкилфосфиты или диалкилтиофосфиты, таутомерное равновесие которых смещено в сильной степени в сторону формы с пятивалентным фосфором [5], не вступают в реакцию с фенилазидом. Поэтому нам представляется возможным предложить реакцию с фенилазидом в качестве характерной для соединений трехвалентного фосфора. Наряду с известной реакцией арбузовской перегруппировки [5],

* Следует отметить, что в случае триизопропилфосфита требуется перегонка продуктов реакции в высоком вакууме. В противном случае главным продуктом синтеза является диизопропиланилидофосфат, образующийся, повидимому, в результате пиролиза триизопропил-N-фенилимидофосфата:

$$(i\text{-}C_3H_7O)_3P = NC_6H_5 \rightarrow C_3H_6 + (i\text{-}C_3H_7O)_2P(=O) - NHC_6H_5.$$

присоединения серы [6] или галоидных соединений одновалентной меди [5], реакция с фенилазидом может оказаться полезной при исследовании вопросов строения некоторых фосфорорганических веществ.

Исследование свойств триалкил-N-фенилимидофосфатов дало интересные результаты; в некоторых реакциях они ведут себя аналогично фосфинимидам Штаудингера. Так, при действии сероуглерода они обменивают фенилимидную группировку на атом серы, причем одновременно образуется фенилизотиоцианат:

$$(RO)_3P=NC_6H_5+CS_2 \rightarrow (RO)_3P=S+C_6H_5N=C=S.$$

Однако в ряде реакций сказывается специфичность не только $P=N$-связи, но и присутствия алкоксильных групп, связанных с фосфором. Так, оказалось, что при гидролизе триэтил-N-фенилимидофосфата образуется не триэтилфосфат, как этого можно было бы ожидать по аналогии с реакцией фосфинимидов:

$$Ar_3P=NC_6H_5+H_2O \rightarrow Ar_3PO+C_6H_5NH_2,$$

а диэтиланилидофосфат:

$$(C_2H_5O)_3P=NC_6H_5+H_2O \rightarrow (C_2H_5O)_2P(=O)-NHC_6H_5+C_2H_5OH.$$

Аналогичный результат достигается при действии безводного хлористого водорода или бензойной кислоты в инертной среде

$$(RO)_3P=NC_6H_5+HCl \rightarrow (RO)_2P(=O)-NHC_6H_5+RCl.$$

$$(C_2H_5O)_3P=NC_6H_5+C_6H_5COOH \rightarrow (C_2H_5O)_2P(=O)-NHC_6H_5+C_6H_5COOC_2H_5.$$

Исследование алкилирования триэтил-N-фенилимидофосфата йодистым метилом показало, что оно протекает в известной степени аналогично алкилированию триалкилтиофосфатов. Последние, как известно, при действии галоидных алкилов претерпевают перегруппировку, по Пищимуке [7], с образованием эфиров алкилтиолфосфорных кислот:

$$(RO)_3PS+R'J \rightarrow (RO)_2PO(SR')+RJ.$$

Соответственно, тритил-N-фенилимидофосфат при действии галоидных алкилов образовал диэтил-N-алкиланилидофосфаты:

$$(C_2H_5O)_3P=NC_6H_5+RJ \rightarrow (C_2H_5O)_2P(=O)-N(R)C_6H_5+C_2H_5J.$$

Строение продукта перегруппировки при действии CH_3J нами доказано встречным синтезом из диэтилхлорфосфата и метиланилина:

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-Cl+2HN(CH_3)-C_6H_5 \rightarrow (C_2H_5O)_2P(=O)-N(CH_3)-C_6H_5+C_6H_5NHCH_3\cdot HCl.$$

Аналогично метилированию протекает и действие хлористого ацетила, при этом образуется ацетильное производное анилидофосфата:

$$(C_2H_5O)_3P = NC_6H_5 + CH_3COCl \rightarrow (C_2H_5O)_2P(=O)-N(COCH_3)C_6H_5 + C_2H_5Cl.$$

Строение последнего доказывается образованием при гидролизе ацетанилида:

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-N(COCH_3)C_6H_5 + H_2O \rightarrow (C_2H_5O)_2P(=O)-OH + C_6H_5NH-COCH_3.$$

Можно думать, что реакции триалкил-N-фенилимидофосфатов с водой, хлористым водородом и бензойной кислотой весьма близки по типу. Во всех трех случаях действие реагентов направляется в 1—4-положения σ,π-сопряженной системы $R-O-\overset{|}{\underset{|}{P}}=N-$, и реакция протекает с перенесением реакционного центра. При этом для реакции гидролиза, протекающей в проводящей среде, можно предположить схему, обычную для такого рода реакций:

$$H_2O + R-O-P(OR)_2=NC_6H_5 + H^+ \longrightarrow H^+ + HOR + O=P(OR)_2-NHC_6H_5$$

При действии же хлористого водорода в среде изооктана или бензойной кислоты в среде ксилола не исключается течение реакции по типу шестичленного переходного комплекса:

$$(RO)_2P(OR)=N-C_6H_5 \cdot HCl \longrightarrow (RO)_2P(=O)-N(H)-C_6H_5 + RCl$$

Таким же образом можно представить себе течение реакции алкилирования или ацилирования:

$$(RO)_2P(OR)=NC_6H_5 + R'J \longrightarrow (RO)_2P(=O)-N(R')C_6H_5 + RJ$$

В отличие от этих реакций действие сероуглерода направляется только на связь $P = N$ и протекает, таким образом, как 1—2-реакция.

$$(RO)_3P=NC_6H_5 + CS_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix}(RO)_3P & \vdots & NC_6H_5 \\ | & \vdots & | \\ S & \vdots & CS\end{matrix}\right] \longrightarrow (RO)_3PS + SCNC_6H_5$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение триалкил-N-фенилимидофосфатов

Раствор фенилазида в эфире добавлялся по каплям к эфирному раствору триалкилфосфита при размешивании и охлаждении смеси льдом. Выделение азота наблюдалось через 3—5 *мин* после начала прикапывания. После получасового стояния при комнатной температуре эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме.

Триметил-N-фенилимидофосфат. Получен из 8,7 *г* (0,07 *мол*) триметилфосфита в 25 *мл* эфира и 10,7 *г* (0,09 *мол*) фенилазида в 7 *мл* эфира. После двух перегонок в высоком вакууме выделено 12,0 *г* (выход 80,0% от теорет.) триметил-N-фенилимидофосфата с т. кип. 44—45° ($1\cdot10^{-4}$ *мм*); n_D^{20} 1,5232; d_4^{20} 1,1713; найдено *MR* 56,10; вычислено *MR* 56,82*

Найдено %: С 50,58; 50,65; Н 6,50; 6,73; Р 14,03; 14,15
$C_9H_{14}O_3NP$. Вычислено %: С 50,23; Н 6,51; Р 14,43

Бесцветная жидкость, растворимая в эфире, спирте, не растворимая в в воде и изооктане.

Триэтил-N-фенилимидофосфат. Опыт 1. Вещество получено из 16,6 *г* (0,1 *мол*) триэтилфосфита в 50 *мл* эфира и 11,9 *г* (0,1 *мол*) фенилазида в 20 *мл* эфира. После трех последовательных разгонок выделено 16,3 *г* (63,0%) триэтил-N-фенилимидофосфата с т. кип. 135° (3,5 *мм*) и 118—119° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5022; d_4^{20} 1,0743; найдено *MR* 70,66; вычислено *MR* 70,67

Найдено %: С 55,68; 55,66; Н 7,85; 7,83; Р 12,00; 12,15
$C_{12}H_{20}O_3NP$. Вычислено %: С 56,04; Н 7,78; Р 12,08

Светлобурая жидкость, растворимая в органических растворителях и не растворимая в воде.

Опыт 2 (без выделения фенилазида). Вещество получено из 41,5 *г* (0,25 *мол*) триэтилфосфита в 50 *мл* эфира и 270 *мл* эфирного раствора фенилазида, который содержал 35,7 *г* (0,3 *мол*) фенилазида. После трех последовательных перегонок выделено 55,2 *г* (86,2%) триэтил-N-фенилимидофосфата с т. кип. 100° (0,8 *мм*); n_D^{20} 1,5038; d_4^{20} 1,0752; найдено *MR* 70,79; вычислено *MR* 70,67.

Трипропил-N-фениламидофосфат. Получен из 8,3 *г* (0,04 *мол*) трипропилфосфита в 25 *мл* эфира и 4,8 *г* (0,04 *мол*) фенилазида в 5 *мл* эфира. После двух перегонок выделено 7,5 *г* (62,8%) трипропил-N-фенилимидофосфата с т. кип. 122° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,0297; найдено *MR* 84,30; вычислено *MR* 84,52

Найдено %: С 60,14; 60,41; Н 8,81; 8,54; Р 9,98; 10,23
$C_{15}H_{26}O_3NP$. Вычислено %: С 60,16; Н 8,69; Р 10,36

Триизопропил-N-фенилимидофосфат. Опыт 1. Вещество получено из 6,3 *г* (0,03 *мол*) триизопропилфосфита в 25 *мл* эфира и 4,0 *г* (0,03 *мол* + 10%-ный избыток) фенилазида в 5 *мл* эфира. После двух перегонок в высоком вакууме выделено 5,6 *г* (64,3%) триизопропил-N-фенилимидофосфата с т. кип. 49—50° ($2\cdot10^{-4}$ *мм*); n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 1,0116; найдено *MR* 85,21; вычислено *MR* 84,52

Найдено %: С 59,96; 59,82; Н 8,52; 8,67; Р 10,74; 10,53
$C_{15}H_{26}O_3NP$. Вычислено %: С 60,16; Н 8,69; Р 10,36

Желтоватая жидкость.

Опыт 2. Из 7,6 *г* (0,037 *мол*) триизопропилфосфита в 25 *мл* эфира и 5,3 *г* (0,045 *мол*) фенилазида в 5 *мл* эфира при первой перегонке выделена

* Атомная рефракция азота принималась равной 5,78 (вычислено по данным настоящей и предыдущей [1] работ).

фракция (5,7 *г*) с т. кип. 114—116° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4479, которую второй раз перегнать не удалось (температура бани до 205°, $p = 1{,}5$ *мм*). При охлаждении вещество закристаллизовалось; вес кристаллов 3,4 *г*. Кристаллы отжаты на пористой пластинке; т. пл. 117,5—118°. После перекристаллизации из воды с небольшим количеством спирта т. пл. 118,5—119°. Смешанная проба с заведомым диизопропиланилидофосфатом плавилась при 118,5°*.

Трибутил-N-фенилимидофосфат. Получен из 7,5 *г* (0,03 *мол*) трибутилфосфита в 25 *мл* эфира и 3,6 *г* (0,03 *мол*) фенилазида в 5 *мл* эфира. После двух перегонок выделено 7,1 *г* (69,0%) трибутил-N-фенилимидофосфата с т. кип. 144—145° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4885; d_4^{20} 1,0036; найдено *MR* 98,06; вычислено *MR* 98,37.

Свойства триалкил-N-фенилимидофосфатов

Действие сероуглерода на триэтил-N-фенилимидофосфат. При добавлении 6,8 *г* (0,09 *мол*) сероуглерода к 7,7 *г* (0,03 *мол*) триэтил-N-фенилимидофосфата изменений не отмечено. Раствор нагревался в колбе с обратным холодильником 6 *ч* при 60—65°. Сероуглерод отгонялся в вакууме, а следы удалялись при нагревании остатка в течение часа при 50° и 15 *мм*. На продукт, обладающий запахом фенилизотиоцианата, действовали 2,8 *г* (0,03 *мол*) анилина. Закристаллизовавшаяся смесь нагревалась 1,5 *ч* при 65—70° для окончания реакции. Осадок отделен, промыт эфиром (4 раза по 10 *мл*). Вес осадка 4,7 *г* (68,5%); т. пл. 147,5°. После перекристаллизации из спирта т. пл. 151°. Температура плавления смешанной пробы с дифенилтиомочевиной 151°. Эфирные вытяжки промывались дважды 10%-ной серной кислотой (по 10 *мл*) и водой до нейтральной реакции. Эфирный раствор сушился прокаленным сульфатом натрия; эфир отгонялся в вакууме, а остаток перегонялся. После двух перегонок выделено 4,2 *г* (47%) триэтилтиофосфата с т. кип. 82° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 1,0746; d_0^{20} 1,0733; найдено *MR* 49,99; вычислено для $C_6H_{15}O_3PS$ *MR* 49,39. Литературные данные для триэтилтиофосфата: т. кип. 88,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4480; d_0^{20} 1,0756 [12].

Из 0,5 *г* (0,025 *мол*) триэтилтиофосфата и 2,2 *г* (0,05 *мол*) иодной ртути получен комплекс по методике Пищимуки [7]; т. пл. 101—102° (из спирта). Смешанная проба с комплексом, полученным из заведомого триэтилтиофосфата, плавилась при 100—101°. Литературные данные для комплекса состава $(C_2H_5O)_3P = S \cdot 2HgJ_2$; т. пл. 88° [7].

Гидролиз триэтил-N-фенилимидофосфата. При приливании 10 *мл* воды к 2 *г* триэтил-N-фенилимидофосфата реагирования не отмечено. При стоянии в течение 1,5 месяца маслообразный слой закристаллизовался. Кристаллы отделены и сушились в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Получено 1,47 *г* (83%) диэтиланилидофосфата с т. пл. 94—95°; после перекристаллизации из изооктана т. пл. 94—95°. Для смешанной пробы с диэтиланилидофосфатом т. пл. 94—95°. Литературные данные для диэтиланилидофосфата: температура плавления от 93° [13] до 96,5° [10].

Действие бензойной кислоты на триэтил-N-фенилимидофосфат. При приливании 1,3 *г* (0,05 *мол*) триэтил-N-фенилимидофосфата к смеси 0,6 *г* (0,05 *мол*) бензойной кислоты и 5 *мл* сухого ксилола раствор стал гомогенным и отмечен запах бензойно-этилового эфира. Для завершения реакции смесь нагревалась 3 *ч* при 90°. Растворитель отгонялся в вакууме, а остаток (желтая жидкость) закристаллизовался. Кристаллы промыва-

---

* Диизопропиланилидофосфат получен, по Атертону [8], из диизопропилфосфита, трихлорбромметана и анилина; т. пл. 119°. Литературные данные для диизопропиланилидофосфата: т. пл. 120—121° [9]; 121—121,5° [10,11].

лись изооктаном и сушились в вакуум-эксикаторе. Выход диэтиланилидофосфата 0,87 *г* (77%); т. пл. 92,5—93°; после перекристаллизации из изооктана т. пл. 94—95°. Для смешанной пробы с диэтиланилидофосфатом т. пл. 94—95°.

Действие хлористого водорода на триэтил-N-фенилимидофосфат. При пропускании сухого хлористого водорода через раствор 1,2 *г* триэтил-N-фенилимидофосфата в 5 *мл* изооктана (охлаждение холодной водой) наблюдалось поглощение хлористого водорода и выпал белый осадок. После прекращения поглощения хлористый водород пропускался еще 3 *мин*. Далее хлористый водород и растворитель отгонялись в вакууме, а кристаллический остаток промывался изооктаном и сушился в вакуум-эксикаторе. Выход диэтиланилидофосфата 0,975 *г* (96%); т. пл. 93,5—94°. После перекристаллизации из изооктана т. пл. 95°. Для смешанной пробы с диэтиланилидофосфатом т. пл. 95°.

Действие хлористого водорода на триметил-N-фенилимидофосфат Через 1 *г* триметил-N-фенилимидофосфата под слоем 5 *мл* изооктана пропускался сухой хлористый водород 10 *мин* при охлаждении холодной водой. Хлористый водород и изооктан отгонялись в вакууме, а остаток (густая вязкая масса) отжимался на пористой пластинке; вес 0,75 *г*. После перекристаллизации из изооктана выход диметиланилидофосфата 0,55 *г* (48%); т. пл. 88°. По литературным данным для диметиланилидофосфата: т. пл. 88—88,5° [11].

Взаимодействие галоидных алкилов с триэтил-N-фенилимидофосфатом. а) При смешении 3,8 *г* (0,015 *мол*) триэтил-N-фенилимидофосфата и 9,3 *г* (0,06 *мол*) иодистого этила изменений не отмечено. Через 4 суток иодистый этил отгонялся в вакууме, а остаток перегонялся. Выделено 3,5 *г* неизмененного триэтил-N-фенилимидофосфата, т. кип. 89° (0,5—0,6 *мм*); n_D^{20} 1,5025; d_4^{20} 1,0789.

б) Смесь 5,1 *г* (0,02 *мол*) триэтил-N-фенилимидофосфата и 11,3 *г* (0,08 *мол*) иодистого метила нагревалась в колбе с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, 7 *ч* при 65—75°. После отгонки иодистого метила в вакууме и перегонки остатка выделен диэтил-N-метиланилидофосфат; выход 4,4 *г* (90,5%) с т. кип. 91—92° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,1233; найдено *MR* 63,98

Найдено %: C 54,14; 54,30; H 7,72; 7,61; P 12,59; 12,59
$C_{11}H_{18}O_3NP$. Вычислено %: C 54,32; H 7,41; P 12,76

в) Смесь 5,1 *г* (0,02 *мол*) триэтил-N-фенилимидофосфата и 11,3 *г* (0,08 *мол*) иодистого метила нагревалась в запаянной трубке при 100° 4 *ч*. Выход диэтил-N-метиланилидофосфата 4,4 *г* (90,5%); т. кип. 101° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,1233.

г) 3,8 *г* (0,015 *мол*) триэтил-N-фенилимидофосфата и 9,3 *г* (0,06 *мол*) иодистого этила кипятились в колбочке с обратным холодильником 6 *ч* при 65—70°. После отгонки иодистого этила в вакууме и перегонки получено 3,5 *г* диэтил-N-этиланилидофосфата; выход 92%; т. кип. 91° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4972; d_4^{20} 1,0917; найдено *MR* 68,94

Найдено %: C 56,03; 56,23; H 7,90; 8,00; P 11,99; 12,07
$C_{12}H_{20}O_3NP$. Вычислено %: C 56,04; H 7,78; P 12,08

Получение диэтил-N-метиланилидофосфата. К 10,0 *г* (0,057 *мол*) диэтилхлорфосфата в 50 *мл* эфира в трехгорлой колбе с мешалкой, капельной воронкой и холодильником добавляли по каплям 12,2 *г* (0,14 *мол*) метиланилина. Через несколько минут началось выпадение небольшого кристаллического осадка, который постепенно увеличивался. Через сутки осадок отделен, промыт эфиром. Вес хлоргидрата метиланилина 7,5 *г*, вес по теории 8,2 *г*. После двух последовательных перегонок выде-

лено 5,5 *г* (40%) диэтил-N-метиланилидофосфата с т. кип. 99° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,1237.

Найдено %: C 54,03; 54,27; H 7,54; 7,67; P 12,59; 12,32
$C_{11}H_{18}O_3NP$. Вычислено %: C 54,32; H 7,41; P 12,76

Действие хлористого ацетила на триэтил-N-фенилимидофосфат. 3,1 *г* (0,04 *мол*) хлористого ацетила добавлялись по каплям к раствору 10,3 *г* (0,04 *мол*) триэтил-N-фенилимидофосфата в 2,5 *мл* изооктана. В конце прикапывания раствор разогрелся до 58° и замутился. Смесь нагревалась в колбе с обратным холодильником 3 *ч* при 70°. Нижний маслообразный слой отделялся и промывался 20 *мл* изооктана. Следы растворителя удалялись в вакууме при 2 *мм* на кипящей водяной бане. Вес остатка (бурая густая жидкость) 9,4 *г*. При перегонке выделено 7,4 *г* (68,2%) диэтил-N-ацетиланилидофосфата с т. кип. 84—84,5° (0,01 *мм*); n_D^{20} 1,5038; d_4^{20} 1,1670; найдено *MR* 68,7

Найдено %: P 11,41; 11,56
$C_{12}H_{18}O_4NP$. Вычислено %: P 11,44

Гидролиз диэтил-N-ацетиланилидофосфата. 0,8 *г* диэтил-N-ацетиланилидофосфата нагревались с 8 *мл* воды 3 *ч* на кипящей водяной бане. При охлаждении выпал кристаллический осадок, 0,14 *г*, ст. пл. 113—114°. Смешанная проба с ацетанилидом плавилась при 113—114°. Выход ацетанилида 30%.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез триалкил-N-фенилимидофосфатов $(RO)_3P = NC_6H_5$ реакцией триалкилфосфитов с фенилазидом.

2. Изучены некоторые свойства триалкил-N-фенилимидофосфатов. Показано, что триэтил-N-фенилимидофосфат при реакциях с водой, хлористым водородом, бензойной кислотой образует диэтиланилидофосфат. Реакции триэтил-N-фенилимидофосфата с галоидными алкилами приводят к диэтил-N-алкиланилидофосфатам, а с хлористым ацетилом — к диэтил-N-ацетиланилидофосфату.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и В. А. Гиляров, ДАН 96, 991 (1954).
2. H. Standinger, J. Meyer, Helv. 2, 635 (1919); H. Standinger, E. Hauser, Helv. 4, 861 (1921).
3. L. Horner, A. Gross, Ann 591, 117 (1955).
4. А. В. Кирсанов, ЖОХ 22, 269 (1952); А. В. Кирсанов и В. И. Шевченко, ЖОХ 24, 474 (1954); А. В. Кирсанов, ЖОХ 24, 1033 (1954).
5. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Диссертация, СПб. 1905.
6. А. Е. Арбузов, О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора, Диссертация, Казань, 1914.
7. П. С. Пищимука, ЖРХО 44, 1471 (1912).
8. F. R. Atherton, A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1947, 674.
9. F. R. Atherton, H. T. Howard, A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1948, 1106.
10. H. McCombie, B. C. Saunders, G. J. Stacey, J. Chem. Soc. 1945, 380.
11. H. McCombie, B. C. Saunders, G. J. Staccey, J. Chem. Soc. 1945, 921.
12. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 459.
13. A. Michaelis, G. Shulze, Ber. 27, 2572 (1894).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

К. А. АНДРИАНОВ, Т. Н. ГАНИНА и Е. Н. ХРУСТАЛЕВА

ПОЛИОРГАНООЛОВОСИЛОКСАНЫ И ПОЛИОРГАНОТИТАНОСИЛОКСАНЫ

В 1947 г. одним из нас было показано, что кремнийорганические соединения, содержащие гидроксильные группы у атома кремния, реагируют с металлами и гидратами их окислов с образованием высокомолекулярных соединений, содержащих металлосилоксановые группы [1]. Позже был синтезирован нонаэтилалюмокситрисилоксан и установлено его строение [2]. Дальнейшие исследования показали, что полиорганометаллосилоксаны получаются также реакцией обмена между продуктами гидролиза кремнийорганических мономеров и солями поливалентных металлов или согидролизом кремнийорганических мономеров с солями поливалентных металлов [3]. В данной работе описываются новые полимеры — полиорганооловосилоксаны и полиорганотитаносилоксаны.

а) **Полиорганооловосилоксаны.** Стеклоподобные полиорганооловосилоксаны были получены при согидролизе диэтилдихлоролова с диэтилдихлорсиланом или диметилдихлорсиланом, а также со смесью диэтилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана с последующей конденсацией продуктов согидролиза. Исследование фракционного состава полимера, полученного из 0,6 *мол* диэтилдихлорсилана, 0,3 *мол* фенилтрихлорсилана и 0,1 *мол* диэтилдихлоролова, показало, что все фракции содержат в своем составе кремний и олово, причем соотношение между кремнием и оловом меняется: фракция, растворимая в спирте, содержит больше олова, чем фракции, растворимые в ацетоне и толуоле (табл. 1).

Таблица 1

Продукт	Количество в *г*	Содержание в %		Соотношение Si : Sn
		кремния	олова	
Полимер № 4	8,6193	20,79	8,60	10,3 : 1
Спиртовая фракция	0,6192	17,34	17,86	4,1 : 1
Ацетоновая фракция	2,4127	21,18	9,69	9,3 : 1
Толуольная фракция	4,5884	22,61	8,60	11,5 : 1
Потери	0,9890	—	—	—

Экспериментальные данные показали, что при согидролизе алкил (арил)-хлорсиланов с диэтилдихлороловом образуются стеклоподобные продукты — полиорганооловосилоксаны по схеме:

$$R_2SiCl_2 + (C_2H_5)_2SnCl_2 \xrightarrow[NH_3]{H_2O} (-OR_2Si-)_m - O - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{Sn}}}} - O - ,$$

где m, как видно из приводимых экспериментальных данных, изменяется от 4 до 11. Состав полиорганооловосилоксанов изменяется в зависимости

от соотношения взятых в реакцию мономеров. Кроме того, фракционирование показало, что один и тот же полимер содержит различные фракции, в которых отношение Si : Sn изменяется от 4 до 11.

б) Полиорганотитаносилоксаны. При гидролизе алкил(арил)хлорсиланов с бутиловым эфиром ортотитановой кислоты или при взаимодействии продуктов гидролиза алкил(арил)хлорсиланов с бутиловым эфиром ортотитановой кислоты с последующей конденсацией при температуре 200° образуются стеклоподобные полимеры, растворимые в органических растворителях. Так, при совместном гидролизе 0,66 *мол* диметилдихлорсилана, 0,33 *мол* фенилтрихлорсилана и 0,1 *мол* бутилового эфира *о*-титановой кислоты получен полимер, растворимый в спирте и ацетоне. Фракционирование этого полимера показало, что все фракции содержат в своем составе кремний и титан (табл. 2).

Таблица 2

Продукт	Количество в *г*	Содержание в %		Соотношение Si : Ti
		кремния	титана	
Полимер № 5	6,3522	24,91	1,47	29,6 : 1
Спиртовая фракция	1,8396	27,43	1,17	40,7 : 1
Ацетоновая фракция	3,6028	26,46	1,84	24,8 : 1
Толуольная фракция	0,4010	Не анализировалась		—
Потери	0,5088	—	—	—

При совместном гидролизе 0,66 *мол* диэтилдихлорсилана, 0,33 *мол* фенилтрихлорсилана и 0,1 *мол* бутилортотитаната получен полимер, растворимый в спирте и ацетоне. Исследование фракционного состава этого полимера показало, что все фракции содержат кремний и титан (табл. 3).

Таблица 3

Продукт	Количество в *г*	Содержание в %		Соотношение Si : Ti
		кремния	титана	
Полимер № 4	10,080	23,54	1,83	22 : 1
Спиртовая фракция	0,797	23,22	1 62	24,51 : 1
Ацетоновая фракция	8,930	23,99	2,25	18,23 : 1
Толуольная фракция	0,205	Не анализировалась		
Потери	0,148	—	—	—

Экспериментальные данные показывают, что кремнийорганические мономеры реагируют с бутиловым эфиром *о*-титановой кислоты по схеме:

$$R_2SiCl_2 + Ti(OC_4H_9)_4 \xrightarrow[NaOH]{H_2O} (-OR_2Si-)_m-O-\underset{OC_4H_9}{\overset{OC_4H_9}{\overset{|}{\underset{|}{Ti}}}}-O-$$

В табл. 4 приведен состав фракций полимера, полученного при взаимодействии продуктов согидролиза 0,66 *мол* диметилдихлорсилана, 0,33 *мол* фенилтрихлорсилана с 0,1 *мол* бутилового эфира ортотитановой кислоты с последующей конденсацией при температуре 200°. Все фракции содержат кремний и титан, причем соотношение кремния и титана меняется: фракция, растворимая в ацетоне, содержит значительно больше титана, чем фракция, растворимая в спирте.

Здесь, так же как и в полиорганооловосилоксанах, отношение Si : Ti в полимерах меняется в зависимости от соотношения взятых в реакцию

Таблица 4

Продукт	Количество в г	Содержание в %		Соотношение Si : Ti
		кремния	титана	
Полимер № 8	6,1502	22,30	6,11	6,3 : 1
Спиртовая фракция	1,0894	22,90	1,29	30,3 : 1
Ацетоновая фракция	4,3830	22,87	7,40	5,3 : 1
Толуольная фракция	0,1464	Не анализировалась		
Потери	0,5314	—	—	—

мономеров. Фракционирование полиорганотитаносилоксанов, полученных различными методами, показало, что при одной и той же рецептуре полимер содержит различные фракции. Так, полимер № 8 (табл. 4) имел фракцию, растворимую в спирте, где отношение Si:Ti было 30:1, и фракцию, растворимую в ацетоне, где отношение Si:Ti было 5:1. Таким образом m, как видно из экспериментальных данных, изменялось от 5 до 30.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли: диметилдихлорсилан с содержанием хлора 55,2% (вычислено 54,98% Cl), диэтилдихлорсилан с содержанием хлора 44,5% (вычислено 45,18% Cl), фенилтрихлорсилан с содержанием хлора 50,1% (вычислено 50,31% Cl). Диэтилдихлоролово с т. пл. 84° получено по методу Кочешкова [4]. Бутиловый эфир *о*-титановой кислоты с т. кип. 200—202° (26 *мм*) получен по методу Несмеянова [5].

Синтез полиорганооловосилоксанов совместным гидролизом алкил(арил)хлорсиланов с диэтилдихлороловом

Реакция проводилась в трехгорлой колбе с затвором для мешалки, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником. В колбу помещали рассчитанное количество 10%-ного водного аммиака и толуол, нагревали до 50—55° и из капельной воронки, при перемешивании, вводили смесь толуольного раствора диэтилдихлоролова и соответствующих алкил(арил)хлорсиланов в течение 1 *ч*. В процессе согидролиза поддерживали среду щелочной (конечное значение pH 8,5). По окончании реакции толуольный слой отделили, промыли водой и отогнали толуол под вакуумом (температура 35°, остаточное давление 20 *мм*). Получили прозрачные жидкие полимеры желтого цвета, растворимые в бензоле, толуоле, эфире, ацетоне и спирте; при нагревании они переходят в неплавкое, нерастворимое состояние. Выход продуктов гидролиза и результаты анализа приведены в табл. 5.

Таблица 5

Опыты	Реагенты в *молях*				Выход жидкого полимера, в г	Содержание в %			Соотношение Si : Sn
	диметилдихлорсилан	диэтилдихлорсилан	фенилтрихлорсилан	диэтилдихлоролово		HO	Si	Sn	
1	0,5	—	—	0,1	105,0	0,19	7,21	5,19	5,9 : 1
2	0,9	—	—	0,1	89,4	0,27	17,91	3,39	22,5 : 1
3	—	0,9	—	0,1	78,0	—	23,33	6,50	15,2 : 1
4	—	0,6	0,3	0,1	75,0	—	22,08	7,87	11,9 : 1

Жидкие продукты гидролиза для превращения их в твердые полимеры конденсировали при 105—150°. Результаты анализа полученных продуктов конденсации приведены в табл. 6.

Таблица 6

Опыты	Реагенты в *молях*				Содержание олова в жидком полимере в %	Содержание в полимере		Соотношение Si : Sn
	диметилдихлорсилан	диэтилдихлорсилан	фенилтрихлорсилан	диэтилдихлоролово		кремния в %	олова в %	
1	0,5	—	—	0,1	5,19	24,53	16,58	6,3 : 1
2	0,9	—	—	0,1	3,39	29,90	4,87	26 : 1
3	—	0,9	—	0,1	6,50	24,63	5,85	17,9 : 1
4	—	0,6	0,3	0,1	7,87	20,79	8,60	10,3 : 1

Исследование полиорганооловосилоксанов

В стеклянный стакан помещали 0,2—0,3 *г* исследуемого полимера и 20 *мл* концентрированной серной кислоты. После растворения полимера добавляли 2 *г* иодноватокислого калия и постепенно нагревали содержимое стакана до прекращения выделения бурых паров иода и просветления раствора. Затем избыток серной кислоты выпаривали и добавляли 50 *мл* дестиллированной воды, 50 *мл* разбавленной (3:2) соляной кислоты. Полученный раствор доводили дестиллированной водой до объема, равного 400 *мл*. При нагревании раствора до кипения выпадал осадок двуокиси кремния, который отфильтровали через беззольный фильтр, промыли горячим 5%-ным раствором соляной кислоты и водой. Фильтр с осадком сжигали, прокаливали и определяли кремний. Расчет производили по формуле:

$$\text{кремния } \% = \frac{\text{вес осадка} \cdot 0{,}4672 \cdot 100}{\text{навеска}}.$$

Для выделения олова фильтрат упаривали до объема 200 *мл*, нейтрализовали аммиаком, добавляли 25 *г* азотнокислого аммония. Затем общий объем фильтрата доводили до 300 *мл* и нагревали до кипения. Выпавший осадок отфильтровали, промыли горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком сжигали в окислительном пламени горелки. Содержание олова вычисляли по формуле:

$$\text{олова } \% = \frac{\text{вес осадка} \cdot 0{,}7876 \cdot 100}{\text{навеска}}.$$

Полученные данные приведены в табл. 5 и 6.

Синтез полиорганотитаносилоксанов

а) **Совместный гидролиз алкил(арил)хлорсиланов и бутилового эфира *о*-титановой кислоты.** В стеклянный сосуд с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещали 10%-ный раствор щелочи и толуол. Из капельной воронки, при перемешивании, вводили смесь алкил-(арил)хлорсиланов с бутиловым эфиром *о*-титановой кислоты в течение

1—1,5 *ч* при 20—22°. По окончании гидролиза реакционная смесь представляла собой жидкость с осадком. Осадок отфильтровали, толуольный слой фильтрата отделили от воды, промыли и толуол отогнали под вакуумом. Получили прозрачные жидкие полимеры светложелтого цвета, растворимые в эфире, бензоле, толуоле, спирте, ацетоне; при нагревании они переходят в твердое неплавкое состояние. Выход продуктов и результаты их анализа даны в табл. 7.

Таблица 7

Опыты	Реагенты в *молях*				Выход жидкого полимера в *г*	Содержание в %		Соотношение Si : Ti
	диметилдихлорсилан	диэтилдихлорсилан	фенилтрихлорсилан	бутиловый эфир о-титановой к-ты		Si	Ti	
1	—	—	1,0	0,1	7,0	23,1	1,44	27,5 : 1
2	—	1,0	—	0,1	3,5	23,4	1,63	24,6 : 1
3	1,0	—	—	0,1	3,5	31,5	0,78	69 : 1
4	—	0,66	0,33	0,1	79,8	22,50	1,62	23,5 : 1
5	0,66	—	0,33	0,1	58	22,15	2,72	13,6 : 1

При нагревании жидких полимеров при 200° получили стеклоподобные продукты, растворимые в органических растворителях. Результаты анализа продуктов конденсации приведены в табл. 8.

Таблица 8

Опыты	Реагенты в *молях*				Содержание титана в жидком полимере в %	Содержание в продукте конденсации в %		Соотношение Si : Ti
	диметилдихлорсилан	диэтилдихлорсилан	фенилтрихлорсилан	бутиловый эфир о-титановой к-ты		Si	Ti	
4	—	0,66	0,33	0,1	1,62	23,54	1,83	21,96 : 1
5	0,66	—	0,33	0,1	2,79	24,91	1,47	20,96 : 1

б) **Взаимодействие продуктов гидролиза алкил(арил)хлорсиланов с бутиловым эфиром *о*-титановой кислоты.** Реакция проводилась в две фазы: 1) гидролиз алкил(арил)хлорсиланов и 2) нагревание продуктов гидролиза алкил(арил)хлорсиланов с бутиловым эфиром *о*-титановой кислоты. В гидролизер загружали воду, рассчитанное количество углекислого натрия и толуол. Из капельной воронки, при размешивании, вводили смесь алкил(арил)хлорсиланов в течение 1 *ч* при 20—22°. Толуольный слой промыли, тщательно отделили от воды и перенесли в трехгорлую колбу с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. Из капельной воронки, при перемешивании, вводили 50%-ный раствор бутилового эфира *о*-титановой кислоты в толуоле в течение 1 *ч* при 20°. Затем реакционную смесь нагревали при 80—85° в течение 4—5 *ч*, после чего толуол отогнали под вакуумом. Получили жидкие полимеры, растворимые в эфире, бензоле, толуоле, спирте и ацетоне. Выход продуктов, результаты их анализа приведены в табл. 9.

Жидкие полимеры конденсировали нагреванием при 200°; получили стеклоподобные продукты, растворимые в органических растворителях. Результаты анализа продуктов конденсации приведены в табл. 10.

Таблица 9

Опыты	Реагенты в *молях*				Выход жидкого полимера в *г*	Содержание в %		Соотношение Si : Ti
	диметилдихлорсилан	диэтилдихлорсилан	фенилтрихлорсилан	бутиловый эфир о-титановой к-ты		Si	Ti	
6	1,0	—	—	0,1	22,5	27,41	2,07	22,7 : 1
7	—	1,0	—	0,1	125,0	21,03	6,59	5,5 : 1
8	0,66	—	0,33	0,1	63,0	22,17	5,99	6,4 : 1
9	—	0,66	0,33	0,1	80,0	19,40	5,80	5,7 : 1

Таблица 10

Опыты	Реагенты в *молях*				Содержание титана в жидком полимере в %	Содержание в продукте конденсации в %		Соотношение Si : Ti
	диметилдихлорсилан	диэтилдихлорсилан	фенилтрихлорсилан	бутиловый эфир о-титановой кислоты		Si	Ti	
8	0,66	—	0,33	0,1	5,99	22,30	6,11	6,22 : 1
9	—	0,66	0,33	0,1	5,80	20,34	6,24	5,47 : 1

Исследование полиорганотитаносилоксанов

Исследование полиорганотитаносилоксанов проводили по той же методике, которая описана для полиорганооловосилоксанов. В фильтрат после осаждения SiO_2 добавляли аммиак (до нейтральной реакции) и 2 *г* хлористого аммония. Выпавший осадок отфильтровали, промыли 2%-ным раствором хлористого аммония. Фильтрат с осадком сжигали, прокаливали и взвешивали. Расчет производили по формуле:

$$\text{титана}\ \% = \frac{\text{вес осадка}\cdot 0.5994\cdot 100}{\text{навеска}}.$$

Полученные данные приведены в табл. 7, 8, 9, 10.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые полимерные вещества — полиорганооловосилоксаны и полиорганотитаносилоксаны, содержащие в составе цепей молекул, кроме силоксановых связей $\diagdown\!\!/ \!-Si-O-Si-\!/\!\!\diagdown$, также $-Si-O-Sn-$ и $-Si-O-Ti-$ связи.

2. Установлено, что $-Si-O-Sn-$ и $-Si-O-Ti-$ связи в полиорганооловосилоксанах и в полиорганотитаносилоксанах при действии крепкой серной кислоты разрушаются.

3. Найдено, что полиорганооловосилоксаны и полиорганотитаносилоксаны растворимы в органических растворителях. Изучен фракционный состав полиорганооловосилоксанов и полиорганотитаносилоксанов и показано, что они представляют собой соконденсационные продукты.

Электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
22. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Авторское свидетельство № 71115 от 15. II. 1947 г.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и С. А. Павлов, ДАН 102, № 1, 85 (1955).
3. К. А. Андрианов и Т. Н. Ганина, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 74.
4. К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов IV группы, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
5. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 327.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

М. Г. ВОРОНКОВ и Ю. И. ХУДОБИН

РЕАКЦИЯ ТРИАЛКИЛСИЛАНОВ С ИОДОМ И ИОДИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Наиболее простыми и удобными методами синтеза триалкилиодсиланов R_3SiJ является взаимодействие гексаалкилдисилоксанов с иодистым алюминием [1] или с алюминием и иодом [2], а также реакция триалкилсиланов с элементарным иодом [3—6]*. Согласно имеющимся в литературе указаниям [3—6], последняя реакция протекает по схеме:

$$R_3SiH + J_2 \rightarrow R_2SiJ + HJ,$$

т. е. с образованием иодистого водорода. Предполагая, что взаимодействие триалкилсиланов с иодом протекает именно по вышеприведенной схеме, Динс и Иборн [4, 5] на основании кинетических данных пришли к выводу о четвертом (!) порядке этой реакции.

Сомневаясь в правильности этих выводов, мы предприняли изучение реакции триалкилсиланов с иодом, ставя одновременно своей целью синтез ряда чистых триалкилиодсиланов и определение их физических констант. Нами найдено, что триалкилсиланы легко и гладко реагируют с иодом, как в среде растворителя (петролейный эфир, CCl_4 и т. п.), так и в отсутствие его, образуя с выходом 90—94% соответствующие триалкилиодсиланы. Реакция проводится путем постепенного прибавления иода к триалкилсилану или его раствору (молярное соотношение $J_2 : R_3SiH = 0{,}6$) и протекает с выделением водорода (а не HJ), который выделяется практически в теоретическом количестве.

Это обстоятельство, а также полумолярное количество иода, необходимое для полного превращения моля триалкилсилана в триалкилиодсилан, без сомнения указывают, что реакция протекает не так, как считалось ранее, а по общей схеме:

$$2R_3SiH + J_2 \rightarrow 2R_3SiJ + H_2.$$

Выделение иодистого водорода (наряду с водородом) можно наблюдать лишь при обратном порядке проведения реакции, т. е. при прибавлении триалкилсилана к избытку иода, как это делал в одной из своих работ Иборн [3].

Полученные нами данные показывают, что при взаимодействии триалкилсиланов с иодом протекают две консекутивные конкурирующие реакции:

$$R_3SiH + J_2 \rightarrow R_3SiJ + HJ,$$

$$R_3SiH + HJ \rightarrow R_3SiJ + H_2,$$

причем выделяющийся при первой реакции иодистый водород способен практически полностью взаимодействовать с триалкилсиланом, а не выходить из сферы реакции.

---

* Эта реакция использована также для количественного определения триалкилсиланов [7].

Для окончательного подтверждения этой схемы нами была изучена реакция триалкилсиланов с иодистым водородом в отсутствие каких-либо катализаторов, приведшая, как и ожидалось, к образованию соответствующих триалкилиодсиланов, выход которых составлял 80—90%. Иборн и Динс в своих исследованиях не учли возможности взаимодействия триалкилсиланов с иодистым водородом, хотя уже в 1939 г. была показана возможность замещения на иод атома водорода, связанного с кремнием, при реакции SiH_4 с HJ в присутствии AlJ_3 [8, 9].

Учитывая, что реакция замещения атома водорода у кремния на галоген при действии галогенводородов катализируется соответствующими галогенидами алюминия [8—10], мы изучили каталитическое влияние иодистого алюминия на реакцию триалкилсиланов с иодом и иодистым водородом. При этом оказалось, что в присутствии небольших количеств AlJ_3 скорость реакции заметно повышается (примерно на 20—30%), хотя выходы триалкилиодсиланов остаются без изменения. Следует отметить, что проведение реакции триалкилсиланов с иодом в присутствии AlJ_3 в среде четыреххлористого углерода приводит к образованию смеси триалкилиодсилана и триалкилхлорсилана вследствие каталитической обменной реакции с растворителем. Поэтому синтезы в присутствии AlJ_3 целесообразно проводить в среде петролейного эфира.

Скорость реакции триалкилсиланов с иодом и иодистым водородом понижается с увеличением длины или разветвленности алкильных радикалов (триизопропилсилан иодируется в пять раз медленнее, чем три-н.пропилсилан [4, 5]). Так как при этом поляризация связи $\overset{\delta+}{Si} — \overset{\sigma-}{H}$ и, следовательно, легкость ее гетеролитического расщепления, т. е. реакционноспособность, должны возрастать, реакцию триалкилсиланов с иодом следует считать бимолекулярным нуклеофильным замещением (S_N2, по Ингольду-Хьюзу), механизм которого можно представить следующей схемой:

$$J^- + R_3SiH \rightarrow [J \ldots R_3Si \ldots H]^- — \begin{cases} \xrightarrow{+J_2} R_3SiJ + HJ + J^- \\ \xrightarrow{+HJ} R_3SiJ + H_2 + J^- \end{cases}$$

Эта схема показывает, что реакция протекает автокаталитически под влиянием ионов J^-.

В отличие от изложенного, реакция триалкилсиланов с бромистым, а также хлористым водородом в отсутствие катализаторов не имеет места. Так, например, нами найдено, что при взаимодействии триэтилсилана с бромом выделения водорода совершенно не наблюдается и реакция протекает строго по уравнению:

$$R_3SiH + Br_2 \rightarrow R_3SiBr + HBr,$$

причем выход триэтилбромсилана составляет 90%. Это можно объяснить значительно большим, чем у иода, сродством брома и хлора к водороду, благодаря чему энергия связи H—J (71,4 *кал/мол*) оказывается меньше, чем энергия связи Si—H (75,0 *кал/мол*), тогда как энергия связей H—Br и H—Cl больше (87,3 и, соответственно, 109,7 *кал/мол*).

Благодаря отсутствию каких-либо побочных продуктов, реакция триалкилсиланов с иодом позволяет получить триалкилиодсиланы высокой степени чистоты, что выгодно отличает этот метод их синтеза от ряда других [11—13]. Действием иода на триалкилсиланы нами синтезировано пять чистых триалкилиодсиланов, три из которых ранее были неизвестны; их свойства (рефрактометрические константы R_3SiJ приводятся впервые); данные анализа и выходы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Триалкилиодсиланы R_3SiJ

№ по пор.	R_3SiJ	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	$n_F^{20}-n_C^{20}$	Содержание J в %		Т. кип. неочищенного вещества в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Выход неочищ. вещества в %
						найдено	вычислено		
1	$(C_2H_5)_3SiJ$ * . . .	191,2(760)	1,351	1,4949	0,0127	52,66; 52,84	52,39	186—189 (756)	91
2	$(n\text{-}C_3H_7)_3SiJ$ ** .	237,8(760)	1,229	1,4880	0,0120	44,71; 44,35	44,65	230—233,5 (751)	91
3	$(n\text{-}C_4H_9)_3SiJ$ . .	119,3—119,7(2,5)	—	—	—	38,65; 39,20	38,89	277,5—280,5 (748)	91
4	$(i\text{-}C_5H_{11})_3SiJ$ . .	140—140,5(2,5)	1,117	1,4842	0,0102	34,49; 34,93	34,45	139—142 (2,5)	94
5	$(n\text{-}C_6H_{13})_3SiJ$ . .	185—186(3)	1,086	1,4810	0,0110	30,49; 30,52	30,92	183,5—189 (3)	90

* Литературные данные [14]: т. кип. 193°; d_4^{20} 1,333; [1]: т. кип. 191,5° (752,4 *мм*); d_4^{20} 1,354; n_D^{20} 1,4925.

** Литературные данные [12]: т. кип. 235°; $d \sim 1,2$; [1]: т. кип. 235,3° (734,0 *мм*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы

Исходные триалкилсиланы получены реакцией трихлорсилана с соответствующими магнийгалогеналкилами и очищены перегонкой на колонке (высококипящие в вакууме); их выходы, физические свойства и данные анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства триалкилсиланов R_3SiH

R_3SiH	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	$n_F^{20}-n_C^{20}$
$(C_2H_5)_3SiH$ *	108,2 (760)	0,7310	1,4120	0,0081
$(n\text{-}C_3H_7)_3SiH$ *	173,2 (760)	0,7598	1,4278	0,0082
$(n\text{-}C_4H_9)_3SiH$ *	89,0 (5)	0,7794	1,4380	0,0083
$(i\text{-}C_5H_{11})_3SiH$	94,4 (1)	0,7846	1,4407	0,0084
$(n\text{-}C_6H_{13})_3SiH$	160,5—161,0 (5)	0,7992	1,4480	0,0083

* Литературные данные [15, 16].

Иодистый водород получался реакцией иода и красного фосфора с разбавленной иодистоводородной кислотой, тщательно освобождался от увлеченного иода пропусканием через трубку с красным фосфором, смоченным HJ и осушался над фосфорным ангидридом. Порошкообразные иод и алюминий — продажные химически чистые препараты.

Растворители: петролейный эфир с т. кип. 60—80° освобождался от непредельных обработкой серной кислотой и перегонялся над натрием. Четыреххлористый углерод перегонялся над фосфорным ангидридом.

Методика исследования

Все опыты по взаимодействию триалкилсиланов с иодом проводились в перегонной колбе с 20-*см* елочным дефлегматором емкостью 100—150 *мл*, в которую помещалось 0,1 *мол* соответствующего триалкилсилана, растворенного в 50 *мл* петролейного эфира или четыреххлористого углерода. К раствору присыпалось небольшими порциями из ампулы, соединенной с тубусом колбы, 0,12—0,125 *мол* порошка иода. Перегонная колба соединялась с холодильником Либиха и далее с приемником, соединенным через склянку Тищенко с концентрированной серной кислотой, с газометром для собирания водорода. Реакция осуществлялась при слабом нагревании смеси до 30—40° и заканчивалась по прекращении выделения водорода. Течение реакции легко контролировалось по объему образующегося водорода, которого обычно выделялось теоретическое количество. Растворитель отгонялся и оставшийся триалкилиодсилан перегонялся. В ряде случаев реакция проводилась в отсутствие растворителя, что практически не сказывалось на выходах. Однако в отсутствие растворителя реакция протекает бурно и часть иода улетает в виде иодистого водорода.

Реакции триалкилсиланов с иодистым водородом проводились в трехгорлой круглодонной колбе емкостью 100 *мл*, снабженной обратным холодильником, соединенным через хлоркальциевую трубку с газометром для собирания водорода, газоотводной трубкой и термометром. В колбу помещалось 0,1 *мол* соответствующего триалкилсилана, через который при нагревании пропускался ток сухого иодистого водорода, свободного от иода. Течение реакции контролировалось как объемом выделившегося водорода, так и температурой реакционной смеси, которая в случае триэтилсилана повышалась до максимума при выделении теоретического количества водорода. Образовавшийся триалкилсилан выделялся перегонкой.

Полученные триалкилиодсиланы сразу же вторично перегонялись при обычном или пониженном давлении над порошком меди в атмосфере чистого сухого азота на рассеянном свету, после чего немедленно запаивались в наполненные азотом ампулы, которые в дальнейшем хранились в темноте. Анализы и определение физических констант триалкилиодсиланов производились возможно скорее после их получения с применением соответствующих предосторожностей против попадания следов влаги.

Методика определения иода в триалкилиодсиланах описана в нашей предыдущей статье [2]. Приводим описание типичных опытов.

Реакция триэтилсилана с иодом. К 11,6 *г* (0,1 *мол*) триэтилсилана, растворенного в 50 *мл* петролейного эфира, прибавлялись небольшими порциями 15,9 *г* (0,125 *г-атома*) иода. Смесь нагревалась до прекращения выделения водорода (2 *ч*), которого образовалось 1,11 *л*. От реакционной смеси отгонялся растворитель, и остаток перегонялся над порошком меди в атмосфере азота на рассеянном свету. Выход триэтилиодсилана с т. кип. 186—189° (756 *мм*) 22,0 *г*, т. е. 91% от теорет. При проведении синтеза в совершенно аналогичных условиях, но в присутствии 0,05 *г* порошка алюминия, выделение водорода (1,14 *л*) закончилось через 1,5 *ч*. Выход триэтилиодсилана с т. кип. 185—188,5° (757 *мм*) также составил 22,0 *г*.

Реакция три-н.пропилсилана с иодом в среде CCl_4 в присутствии алюминия. К 15,8 *г* (0,1 *мол*) три-н. пропилсилана, растворенного в 50 *мл* четыреххлористого углерода, прибавлялось 0,05 *г* порошка алюминия и затем, небольшими порциями, 15,3 *г* (0,125 *г-атома*) иода. Смесь нагревалась до прекращения выделения водорода (2 *ч*), которого выделилось 0,9 *л*. Фракционированная перегонка реакционной смеси после отгонки раство-

рителя дала 2,1 *г* три-н.пропилхлорсилана с т. кип. 198—205° (770 *мм*) и 13,0 *г* три-н.пропилиодсилана с т. кип. 229—240° (770 *мм*).

При проведении указанной реакции в отсутствие алюминия образования три-н.пропилхлорсилана не наблюдается, и выход три-н.пропилиодсилана с т. кип. 230—233,5° (751 *мм*) составляет 24,7 *г*, или 87% от теорет. При замене четыреххлористого углерода на петролейный эфир выход три-н.пропилиодсилана с т. кип. 229,5—234,5° (751 *мм*) составляет 91% от теорет.

Реакция три-н.бутилсилана с иодом. К раствору 20,0 *г* (0,1 *мол*) три-н. бутилсилана в 50 *мл* петролейного эфира прибавлялось небольшими порциями 19,3 *г* (0,125 *г-атома*) иода. Смесь нагревалась до прекращения выделения водорода (2,5 *ч*), которого выделилось 1,12 *л*. От реакционной смеси отгонялся растворитель, и остаток перегонялся. Выход три-н.бутилиодсилана с т. кип. 277,5—288,5° (748 *мм*) составлял 29,7 *г* (91%). В другом опыте перегонка реакционной смеси производилась в вакууме. Выход три-н. бутилиодсилана с т. кип. 123—126° (4 *мм*) составлял 84%.

Реакция три-н.гексилсилана с иодом в отсутствие растворителя. К 14,3 *г* (0,05 *мол*) три-н.гексилсилана прибавлялось небольшими порциями 7,45 *г* (0,06 *г-атома*) иода. Смесь нагревалась до прекращения выделения водорода (2 *ч*), которого выделилось 0,52 *л*. При перегонке продукта реакции в вакууме над порошком меди в атмосфере азота на рассеянном свету получено 18,3 *г* три-н.гексилиодсилана с т. кип. 190—192,5° (5 *мм*), т. е. 89% от теорет.

Реакция триэтилсилана с иодистым водородом. Через 21,0 *г* (0,18 *мол*) триэтилсилана, нагреваемого до кипения, пропускался в течение 4 *ч* со скоростью 8—10 пузырьков в минуту ток сухого иодистого водорода, свободного от иода. За это время выделилось 3,9 *л* водорода, а температура кипения реакционной смеси повысилась от 108 до 188°. Перегонка продукта реакции дала 34,0 *г* триэтилиодсилана с т. кип. 188—193°, т. е. 78,2% от теорет. После вторичной перегонки триэтилиодсилан имел т. кип. 191,8° (760 *мм*); d_4^{20} 1,3512; n_D^{20} 1,4948; $n_F^{20}-n_C^{20}$ 0,0127.

Найдено %: J 52,60; 52,31
$C_6H_{15}SiJ$. Вычислено %: J 52,39

Реакция триизоамилсилана с иодистым водородом. Через 24,3 *г* (0,1 *мол*) триизоамилсилана пропускался при нагревании до 186° в течение 7,5 *ч* ток сухого, свободного от иода иодистого водорода. При этом выделилось 2,2 *л* водорода. Вакуумная перегонка реакционной смеси дала 33,5 *г* триизоамилиодсилана с т. кип. 128—129° (1,5 *мм*), т. е. 91% от теорет. После вторичной перегонки триизоамилиодсилан имел т. кип. 126—126,5° (1 *мм*); d_4^{20} 1,1177; n_D^{20} 1,4842

Найдено %: J 34,63; 34,50
$C_{15}H_{33}SiJ$. Вычислено %: J 34,45

Реакция бромирования триэтилсилана. К раствору 11,6 *г* (0,1 *мол*) триэтилсилана в 50 *мл* четыреххлористого углерода прикапывался при охлаждении до 0° и перемешивании раствор 16,0 *г* (0,1 *мол*) брома в 20 *мл* CCl_4. При этом наблюдалось моментальное обесцвечивание прибавляемого брома, вплоть до прибавления теоретически необходимого его количества, и интенсивное выделение бромистого водорода. Выделение водорода не имело места.

Перегонка реакционной смеси после отгонки растворителя дала 17,5 *г* триэтилбромсилана с т. кип. 163—164° (736 *мм*), т. е. 90% от теорет.; после вторичной перегонки на колонке он имел т. кип. 166,3° (760 *мм*); d_4^{20} 1,1454; n_D^{20} 1,4573; $n_F^{20}-n_C^{20}$ 0,0088

Найдено %: Br 41,11; 41,12
$C_6H_{15}SiBr$. Вычислено %: Br 40,94

ВЫВОДЫ

1. Показано, что реакция триалкилсиланов с элементарным иодом протекает по схеме: $2R_3SiH + J_2 \rightarrow 2R_3SiJ + H_2$.

2. Синтезировано с выходом 90—94% пять триалкилиодсиланов, три из которых ранее были неизвестны.

3. Найдено, что триалкилиодсиланы могут быть также синтезированы с высоким выходом реакцией триалкилсиланов с иодистым водородом, протекающей в отсутствие катализаторов.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР
и Ленинградский государственный
университет

Поступило
13. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов и Н. А. Дмитриева, ДАН 84, 959 (1952); авт. свидетельство 102041 (1951).
2. М. Г. Воронков и Ю. И. Худобин, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 713.
3. C. Eaborn, J. Chem. Soc. **1949**, 2755.
4. D. R. Deans, C. Eaborn, Research **5**, 592 (1952).
5. D. R. Deans, C. Eaborn, J. Chem. Soc. **1954**, 3169.
6. W. H. Nebergall, O. H. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **71**, 4022 (1949).
7. H. Westermark, Acta. Chem. Scand. 8, 1086 (1954).
8. A. G. Maddock, C. Reid, H. J. Emeleus, Nature **144**, 328 (1939).
9. H. J. Emeleus, A. G. Maddock, C. Reid, J. Chem. Soc. **1941**, 353.
10. A. Stock, C. Somieski, Ber. **51**, 989 (1918); **52**, 695 (1919); **53**, 759 (1920).
11. B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Digiorgio, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **70**, 433 (1948).
12. C. Eaborn, J. Chem. Soc. **1949**. 2755.
13. C. Eaborn, J. Chem. Soc. **1950**, 3077.
14. H. H. Anderson, O. L. Seaton, P. T. Rudnicki, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2144 (1951).
15. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, ЖОХ **24**, 1178 (1954).
16. H. Westermark, Acta Chem. Scand. 8, 1830 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Х. И. КОНДРАТЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ МЕТИЛ-, ЭТИЛ-, н.ПРОПИЛ- и ИЗОПРОПИЛДИМЕТИЛФЕНИЛСИЛИЛАЦЕТАЛЕЙ

В ранее опубликованных работах Шостаковского с сотрудниками [1—4] была описана реакция взаимодействия винилалкиловых эфиров с силанолами, приводящая к образованию смешанных алкилсилилацеталей.

$$CH_2 = CHO - Alk + HOSiR_3 \rightarrow CH_3 - CH\begin{matrix} O - Alk \\ O - SiR_3, \end{matrix}$$

где R — Alk, Ar.

В предыдущей работе [4] мы изучали эту реакцию на примере жирноароматического силанола и изомерных виниловых эфиров бутиловых спиртов с целью выяснения связи между строением и реакционноспособностью этих соединений. Настоящее исследование является продолжением этой работы.

Мы изучали взаимодействие диметилфенилсиланола с винилалкиловыми эфирами.

$$CH_2 = CH - OR + HOSi(CH_3)_2C_6H_5 \rightarrow CH_3 - CH\begin{matrix} OR \\ O - Si(CH_3)_2C_6H_5, \end{matrix}$$

где $R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7.

В результате этих исследований выяснилось, что реакционноспособность алкилвиниловых эфиров возрастает с увеличением нормального радикала, так как выходы соответствующих ацеталей изменяются в следующем порядке:

$$CH_3 - CH\begin{matrix} OCH_3 \\ OR \end{matrix} < CH_3 - CH\begin{matrix} O - CH_2CH_3 \\ OR \end{matrix} < CH_3 - CH\begin{matrix} O - CH_2CH_2CH_3 \\ OR \end{matrix} < CH_3 - CH\begin{matrix} OC_4H_9\text{-}n \\ OR, \end{matrix}$$

где $R = \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!Si.$

В случае разветвленности спиртового радикала выходы ацеталей снижаются в зависимости от его строения:

$$n\text{-}C_4H_9 -> \text{втор.}C_4H_9 -> t\text{-}C_4H_9;\ n\text{-}C_3H_7 > i\text{-}C_3H_7.$$

Строение полученнх ацеталей доказывалось их гидролизом:

$$CH_3 - CH\begin{matrix} OR \\ OSi(CH_3)_2C_6H_5 \end{matrix} + HOH \rightarrow CH_3 - CH = O + R - OH + \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 - Si - OH. \\ CH_3 \end{matrix}$$

Условия гидролиза в отличие от рекомендуемых ранее [5] были нами несколько изменены.

Диметилфенилсиланол получался [6, 7] путем ряда следующих реакций:

$$а)\ C_6H_5MgBr + (CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow \begin{cases} C_6H_5(CH_3)_2SiCl + MgBrCl \\ C_6H_5(CH_3)_2SiBr + MgCl_2; \end{cases}$$

$$б)\ C_6H_5(CH_3)_2SiCl(Br) + 3NH_3 \rightarrow C_6H_5(CH_3)_2Si - NH - Si(CH_3)_2C_6H_5 + 2NH_4Cl(Br);$$

$$в)\ C_6H_5(CH_3)_2 - Si - NH - Si(CH_3)_2C_6H_5 + 2HOH + HCl \rightarrow 2C_6H_5(CH_3)_2SiOH + NH_4Cl.$$

Диметилфенилсиланол синтезирован нами по данной схеме впервые [4]. Строение его было подтверждено как синтезом выше перечисленных ацеталей, так и образованием из него симметричного тетраметилдифенилсилоксана при перегонке силанола под нормальным давлением:

$$2C_6H_5(CH_3)_2SiOH \rightarrow C_6H_5(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2C_6H_5 + H_2O.$$

Тетраметилдифенилдисилиламин, который образуется в одной из стадий при синтезе силанола (б), был выделен нами с высоким выходом и охарактеризован впервые. Далее было подтверждено, что при взаимодействии C_6H_5MgBr с $(CH_3)_2SiCl_2$ действительно образуется смесь хлорида и бромида [8] и был разработан метод количественного определения брома в присутствии хлора в галоидсиланах. Примесь бромида в хлориде не мешает проведению данного синтеза. Тем не менее, мы получили и индивидуальный диметилфенилхлорсилан по способу, рекомендуемому Долговым с сотрудниками для приготовления триалкилхлорсиланов [9]:

$$C_6H_5(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2C_6H_5 + AlCl_3 \rightarrow 2C_6H_5(CH_3)_2SiCl + AlOCl.$$

Следовательно, метод получения триалкилхлорсиланов из соответствующих гексаалкилдисилоксанов может быть распространен и для приготовления жирноароматических хлорсиланов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение диметилфенилхлорсилана и диметилфенилбромсилана

К раствору Гриньяра, полученному из 52,8 *г* (2,1 *мол*) магния, 680 *мл* эфира и 314 *г* бромбензола, приливалось в продолжение часа 258 *г* (2 *мол*) диметилдихлорсилана. Жидкие продукты отделялись от осадка, эфир отгонялся и остаток подвергался фракционированной перегонке под вакуумом. В каждой из полученных фракций определялось содержание хлора и брома по методу, пригодному при совместном их присутствии; вначале определялось общее содержание хлора и брома титрованием 0,1 *N* раствором щелочи (в присутствии фенолфталеина) навески вещества (0,1—0,4 *г*), помещенной в колбу с 20 *мл* воды и 20 *мл* серного эфира, затем водный слой отделялся и в нем производилось определение содержания

Таблица 1

Фракции	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Количество в *г*	Содержание в %	
			$C_6H_5(CH_3)_2SiCl$	$C_6H_5(CH_3)_2SiBr$
I	71—74 (10)	27,1	81,2	Не определялся
II	74—78 (10)	134,0	91,3	8,3
III	78—87 (10)	32,5	83,2	15,6
IV	87—98 (10)	25,6	63,2	33,0
V	98—132 (10)	9,0	15,3	51,7
VI	132—147 (10)	31,0	5,7	2,9

брома по методу, описанному Воляпюк и др. [10]. На основании данных анализа вычислялось содержание диметилфенилхлорсилана и диметилфенилбромсилана. Состав продуктов реакции по фракциям дан в табл. 1.

Как видно из табл. 1, фракции II—IV почти целиком состоят из смеси диметилфенилхлорсилана и диметилфенилбромсилана и могут с одинаковым успехом быть употреблены для получения тетраметилдифенилдисилиламина. Фракция II соответствует диметилфенилхлорсилану.

По данным Льюиса [8] температура кипения диметилфенилхлорсилана 197° (766 *мм*) и соответствующего бромида 215° (766 *мм*). Чистый диметилфенилхлорсилан, полученный нами по методу, аналогичному методу Долгова с сотрудниками [9], имел т. кип. 195,5—197° (756,2 *мм*); d_4^{20} 1,0282; n_D^{20} 1,5002; найдено *MR* 48,90; вычислено *MR* 49,58

Найдено %: Cl 20,7
$C_8H_{11}ClSi$. Вычислено %: Cl 20,8

Получение симметричного тетраметилдифенилдисилиламина

В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и трубкой для введения сухого аммиака помещалось 260 *мл* эфира, 75 *г* фракции II из вышеописанного опыта и при перемешивании пропускался ток сухого аммиака; температура в колбе поддерживалась 0°. По завершении реакции ток аммиака прекращался, и реакционная смесь оставлялась на ночь. Жидкие продукты реакции отфильтровывались от осадка, эфир и аммиак отгонялись и остаток перегонялся в вакууме. Получено 50 *г* фракции с т. кип. 168—170° (9—10 *мм*) или с т. кип. 128—129° (2—3 *мм*); d_4^{20} 0,9850; n_D^{20} 1,5384; найдено *MR* 90,52; вычислено *MR* 90,57; найдено *M* 283,8; вычислено *M* 285,47

Найдено %: С 67,92; 67,9; Н 8,07; 7,94; N 4,94; 5,06; Si 19,54; 19,67
$C_{16}H_{23}NSi_2$. Вычислено %: С 67,31; Н 8,12; N 4,92; Si 19,65

На основании полученных данных выделенное вещество является симметричным тетраметилдифенилдисилиламином. Выход 79,8% от теорет. Тетраметилдифенилдисилиламин гидролизуется водой с образованием диметилфенилсиланола или продукта его конденсации — симметричного тетраметилдифенилдисилоксана.

Получение диметилфенилсиланола

В реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещалось 100 *мл* воды, несколько капель метилоранжа, 250 *мл* серного эфира и 74 *г* тетраметилдифенилдисилиламина и при энергичном перемешивании вводился по каплям 0,5 *N* раствор HCl- кислоты, до появления устойчивой, слаборозовой окраски с такой скоростью, чтобы в течение 2,5—3 *ч* в колбе поддерживалась желтая окраска. Эфирный слой отделялся, сушился поташом, эфир отгонялся и остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Получено 62,6 *г* вещества с т. кип. 99—99,5° (10 *мм*); d_4^{20} 0,9968; n_D^{20} 1,5120; найдено *MR* 45,81; вычислено *MR* 45,86; найдено *M* 163; вычислено *M* 152,36

Найдено %: С 63,08; 62,94; Н 7,73; 7,77; Si 18,49; 18,87
$C_8H_{12}OSi$. Вычислено %: С 63,11; Н 7,95; Si 18,43

На основании приведенных данных синтезированный продукт отвечает составу диметилфенилсиланола; выход 79,25%. Диметилфенилсиланол — прозрачная, легко подвижная жидкость с приятным, слабым скипидарным запахом. При стоянии медленно изменяется, переходя в симметричный тетраметилдифенилдисилоксан.

Получение симметричного тетраметилдифенилдисилоксана

30,4 *г* диметилфенилсиланола нагревались в колбе Вюрца пламенем горелки при нормальном давлении. Отогнано 26,1 *г* вещества с т. кип. 277—280° (760 *мм*) или с т. кип. 106—108° (3 *мм*); d_4^{20} 0,9086; n_D^{20} 1,5176; найдено *MR* 88,40; вычислено *MR* 88,26; найдено *M* 284,4; вычислено *M* 286,46

Найдено %: C 67,45; 67,30; H 7,66; 7,84; Si 19,50; 19,23
$C_{16}H_{22}OSi_2$. Вычислено %: C 67,08; H 7,74; Si 19,59

Полученные данные отвечают составу симметричного тетраметилдифенилдисилоксана; выход 91,28% от теорет. По литературным данным [8]: т. кип. 110—111° (1 *мм*); d_4^{20} 0,9763; n_D^{20} 1,5122

Получение алкилдиметилфенилсилилацеталей

а) Метилдиметилфенилсилилацеталь $CH_3-CH\langle{}^{OCH_3}_{OSi(CH_3)_2C_6H_5}$.

В ампулу, охлажденную смесью льда и соли, помещались охлажденные до —8, —10° 7,7 *г* диметилфенилсиланола, 46,1 *г* свежеперегнанного винилметилового эфира (т. кип. 5,5°; n_D^{20} 1,3730; d_4^{20} 0,7725) и одна капля 30%-ной соляной кислоты. Ампула заплавлялась и выдерживалась в металлическом футляре, наполненном водой, при температуре 20° в продолжение 20 *мин*, затем 6 *ч* при 30°. Ампула охлаждалась, вскрывалась, продукты реакции нейтрализовались поташом и подвергались перегонке в вакууме из колбы Фаворского. Получено 7 *г* вещества с т. кип. 66—66,5° (1 *мм*); d_4^{20} 0,9694; n_D^{20} 1,4802; найдено *MR* 61,5; вычислено *MR* 61,74; найдено *M* 209,16; вычислено *M* 210,31

Найдено %: C 63,17; 63,09; H 8,28, 8,49; Si 14,14; 14,06
$C_{11}H_{18}OSi$. Вычислено: %: C 62,82; H 8,63; Si 13,34

На основании данных полученный продукт является метилдиметилфенилсилилацеталем; выход 65,9% от теорет. Метилдиметилфенилсилилацеталь — прозрачная, легко подвижная жидкость со слабым эфирным запахом, легко растворима в органических растворителях.

б) Этилметилфенилсилилацеталь $CH_3-CH\langle{}^{OC_2H_5}_{OSi(CH_3)_2C_6H_5}$.

В колбу емкостью 100 *мл* с термометром и обратным холодильником, охлажденную ледяной водой, помещалось 12 *г* винилэтилового эфира (т. кип. 36°; n_D^{20} 1,3779; d_4^{20} 0,7525) и 19 *г* диметилфенилсиланола. Смесь охлаждалась до —5, —6° и добавлялась одна капля 30%-ной соляной кислоты. Охладительную ванну удаляли и, когда температура достигала 34°, реакция продолжалась при нагревании в течение 2 *ч* с постепенным повышением температуры до 42°. Продукты реакции нейтрализовались поташом и подвергались фракционированной перегонке. Получено 21,4 *г* вещества с т. кип. 76—77° (2,5—3 *мм*); d_4^{20} 0,9542; n_D^{20} 1,4742; найдено *MR* 65,90; вычислено *MR* 66,37; найдено *M* 220,6; вычислено *M* 224,37

Найдено %: C 64,35; 64,15; H 8,89; 8,95; Si 12,35; 12,13
$C_{12}H_{20}OSi$. Вычислено %: C 64,24; H 8,89; Si 12,51

Полученные данные отвечают составу этилдиметилфенилсилилацеталю; выход 76,5% от теорет. Этилдиметилфенилсилилацеталь — бесцветная,

подвижная почти без запаха жидкость, хорошо растворимая в органических растворителях.

Таким же способом были получены следующие ацетали:

в) Пропилдиметилфенилсилилацеталь $CH_3CH\langle^{OCH_2CH_2CH_3}_{OSi(CH_3)_2C_6H_5}$,

т. кип. 78—79° (2 *мм*): d_4^{20} 0,9439; n_D^{20} 1,4742; найдено *MR* 70,93; вычислено *MR* 71,00; найдено *M* 231,8; вычислено *M* 238,37; выход 86,5%

Найдено: % C 65,41; 65,22; H 9,31; 9,15; Si 12,24; 12,30
$C_{13}H_{22}O_2Si$. Вычислено % C 65,50; H 9,30; Si 11,77

г) Изопропилдиметилфенилсилилацеталь $CH_3CH\langle^{O-CH(CH_3)_2}_{OSi(CH_3)_2C_6H_5}$,

т. кип. 74,76° (2*мм*); d_4^{20} 0,9410; n_D^{20} 1,4737; найдено *MR* 71,10; вычислено *MR* 71,00; найдено *M* 230,6; вычислено *M* 238,3782,5%

Найдено: % C 65,84; 65,70; H 9,49; 9,52; Si 11,74; 11,72
$C_{13}H_{22}O_3Si$. Вычислено %: C 65,50; H 9,30; Si 11,77

Гидролиз ацеталей

Полученные ацетали подвергались гидролизу встряхиванием ампулы емкостью 100 *мл* с 25 *мл* 0,1 *N* бисульфита натрия, 20 *мл* 2%-ной серной кислоты и 0,2—0,4 *г* ацеталя в течение 6—8 *ч* при температуре 18—20°. Избыток бисульфита оттитровывался 0,1 *N* раствором иода. Результаты гидролиза представлены в табл. 2. Исследуемые ацетали гидролизуются с различной легкостью. Степень гидролиза убывает в следующем порядке: $CH_3 > i\text{-}C_3H_7 > C_2H_5 > n\text{-}C_3H_7$.

Таблица 2

Формула ацеталей	Продолжительность перемешивания в часах	Степень гидролизовавшегося ацеталя в %
$CH_3CH\langle^{OCH_3}_{OSi(CH_3)_2C_6H_5}$	6	93,01
$CH_3CH\langle^{OC_2H_5}_{OSi(CH_3)_2C_6H_5}$	6 8	90,44 93,58
$CH_3CH\langle^{OCH_2CH_2CH_3}_{OSi(CH_3)_2C_6H_5}$	6 6 8 8	69,39 71,76 74,76 75,18
$CH_3CH\langle^{O-CH\langle^{CH_3}_{CH_3}}_{OSi(CH_3)_2C_6H_5}$	6 8	91,14 94,92

ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние строения и состава радикалов винилалкиловых эфиров на реакционноспособность этих эфиров в реакции образования силилацеталей.

2. Впервые синтезированы и охарактеризованы: а) метил-, этил, пропил- и изопропилдиметилфенилсилилацетали; б) симметричный тетраметилдифенилдисилиламин.

3. Получен новым способом диметилфенилхлорсилан.

4. Предложен способ определения галоидов в смеси галоидсиланов, содержащих хлор и бром.

5. Улучшен метод гидролиза ацеталей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 941.
2. М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов, И. А. Шихиев и Д. А. Кочкин, ДАН 93, 681 (1953).
3. М. Ф. Шостаковский, И. А: Шихиев, В. М. Власов и и В. И. Беляев, ДАН Аз. ССР 10, 473 (1954).
4. М. Ф. Шостаковский, Х. И. Кондратьев и В. И. Беляев, ДАН 100, № 2, 287 (1955).
5. И. А. Шихиев, ДАН Аз. ССР 11, № 3, 145 (1955).
6. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин и В. И. Беляев, ЖОХ 24, 2202 (1954).
7. R. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 66, 1707 (1944).
8. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 70, 1115 (1948).
9. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов и В. А. Дмитриева, ДАН 84, 959 (1952).
10. М. Г. Воляшко, Ю. В. Морачевский, А. Д. Пельша и Т. В. Поленов, Методы анализа рассолов и солей, Госхимиздат, М., 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 11. СТЕРЕОХИМИЯ Δ^4-ОКТАЛИН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В предыдущем сообщении было показано [1], что при конденсации малеинового ангидрида с 1-винил-Δ^1-циклогексеном образуются два изомерных цис-ангидрида (I) и (X), отличающихся расположением водорода при C_9.

(I) (X)

Для подтверждения их конфигурации, а также для исследования стереохимии Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот нами была изучена изомеризация цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот в соответствующие кислоты с транс-расположением карбоксилов. Для этой цели наиболее удобно было воспользоваться полуэфирами этих кислот, которые при кипячении с метилатом натрия должны давать, в результате изомеризации по этерифицированному карбоксилу, соответствующие изомерные транс-кислоты с определенной пространственной конфигурацией карбоксильных групп. Полуэфиры изомерных цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот мы получили разработанным ранее методом, основанным на реакции ангидридов с метанолом или частичным омылением диэфиров [2]. Оказалось, что для син-цис- и анти-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот эти реакции являются стереоспецифичными и вследствие пространственной неравноценности карбоксильных групп приводят к образованию изомерных полуэфиров.

Так, при действии метанола на син-цис-ангидрид (I) с хорошим выходом образуется син-цис-полуэфир (II) с этерифицированным карбоксилом при C_2, тогда как омыление син-цис-диэфира (III) одним молем едкого кали дает преимущественно другой изомерный син-цис-полуэфир (IV) с этерифицированным карбокислом при C_1. Строение этих полуэфиров было доказано гидрированием их в соответствующие предельные цис-син-цис-полуэфиры (V) и (VI), которые по реакции Арндта-Эйстерта были превращены в изомерные декалинкарбоксиуксусные кислоты (VII) и (VIII), а последние затем дегидрированы с Pd на угле в 1- и 2-метилнафталины. Гидрирование изомерных полуэфиров (II) и (IV) происходит, как и в случае других аналогичных производных [1,3], пространственно избирательно с противоположной от карбокислов стороны и приводит к предельным полуэфирам (V) и (VI) цис-син-цис-ряда.

Таким путем из полуэфира (II) была получена цис-декалин-2-карбокси-1-уксусная кислота (VII), дегидрирование которой дало 1-метилнафталин. Подобным же образом из изомерного полуэфира (IV) получена цис-декалин-1-карбокси-2-уксусная кислота (VIII), давшая при дегидрировании 2-метилнафталин.

Эти данные показывают, в полном соответствии с молекулярными моделями, что в кислоте (IX) карбоксильная группа при C_2 является менее экранированной.

Описанным выше путем были получены также изомерные полуэфиры анти-цис-ряда. Действие метанола на анти-цис-ангидрид (X) дает преимущественно кристаллический полуэфир (XI), который гидрируется пространственно избирательно в предельный транс-анти-цис-полуэфир (XII) с т. пл. 86°. Избирательное омыление анти-цис-диэфира (XIII) одним молем едкого кали приводит к изомерному жидкому полуэфиру (XIV), давшему при гидрировании кристаллической транс-анти-цис-полуэфир (XV) с т. пл. 103°

Полученные изомерные полуэфиры (II), (IV), (XI) и (XIV) были подвергнуты транс-изомеризации кипячением с метилатом натрия, которая происходит, как известно, только по этерифицированным карбоксилам и является пространственно специфичным методом синтеза транс-дикарбоновых кислот. Оказалось, что из полуэфиров (IV) и (XI) образуется одна и та же анти-транс-кислота (XVI), дающая ангидрид (XVIII) и диэфир (XIX), в то время как из полуэфиров (II) и (XIV) получается изомерная ей син-

транс-кислота (XVII), образующая соответствующие ангидрид (XX) и диэфир (XXI)

(IV) —COOH, —$COOCH_3$, т. пл. 126°; (XI) —$COOCH_3$, —COOH, т. пл. 137°; (II) —$COOCH_3$, —COOH, т. пл. 139°; (XIV) —COOH, —$COOCH_3$, жидкий

CH_3ONa; CH_3ONa

(XVI) —COOH, —COOH, т. пл. 196° — 250°, 1 час → (X) —CO—O—CO—, жидкий ← 250°, 1 час — (XVII) —COOH, —COOH, т. пл. 216°

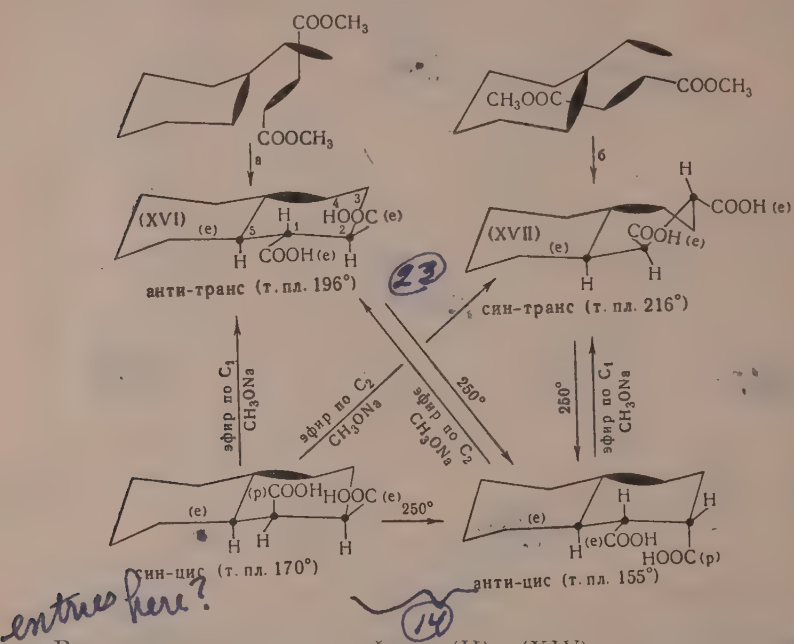
CH_3COCl / NaOH; CH_2N_2; CH_3COCl / NaOH; CH_2N_2

(XVIII) —CO—O—CO—, т. пл. 86°; (XIX) —$COOCH_3$, —$COOCH_3$, жидкий; (XX) —CO—O—CO—, т. пл. 117°; (XXI) —$COOCH_3$, —$COOCH_3$, т. пл. 62°

Нетрудно видеть, что это может иметь место только в том единственном случае, если соответствующие полуэфиры (IV) и (XI), а также (II) и (XIV) имеют различные этерифицированные карбоксильные группы и являются вместе с тем эпимерами по водороду при C_9. Из этого следует, что и исходные изомерные цис-ангидриды (I) и (X) обладают такой же конфигурацией. Изомерные анти-транс- и син-транс-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновые кислоты (XVI) и (XXII), а также их ангидриды (XVIII) и (XX) оказались термически малоустойчивыми и при нагревании при 250° в течение 1 *ч* с хорошим выходом изомеризуются в один и тот же анти-цис-ангидрид (X).

Анти-транс-кислота (XVI) и син-транс-кислота (XVII) были получены и прямым диеновым синтезом при конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена с метиловым эфиром фумаровой кислоты. Образующийся при этом с выходом до 88% жидкий аддукт представляет собой смесь изомерных транс-диэфиров (XIX) и (XXI), из которой после омыления и дробной кристаллизации были выделены в небольшом количестве чистые транс-кислоты (XVI) и (XVII). Близкая растворимость этих кислот чрезвычайно затрудняет их разделение. Однако путем определения температуры плавления различных смесей чистых изомеров было установлено, что при таком диеновом синтезе образуются оба возможные транс-изомера (XIX) и (XXI) в соотношении примерно 1 : 1 [4].

Рассмотрение молекулярных моделей дает наглядное представление о характере имеющих место превращений и пространственной конфигурации изомерных транс-кислот (XVI) и (XVII). Как следует из моделей, изомеризация син-цис-полуэфира (IV) по этерифицированному карбоксилу при C_1 и анти-цис-полуэфира (XI) по этерифицированному карбоксилу при C_2 должна совершаться легко в результате превращения полюсной (p) карбоксильной группы в экваториальную (e) и давать в обоих случаях одинаковую анти-транс-кислоту (XVI) с диэкваториальным (транс) расположением карбоксильных групп.



В случае изомерных полуэфиров (II) и (XIV) превращение с метилатом натрия должно происходить по экваториальным карбометоксильным группам и приводить к диполюсному (транс) расположению карбоксилов. Благодаря тому, что (р—р) расположение ортокарбоксильных групп является энергетически невыгодным и транс-орто-дикарбоновые кислоты существуют только в (е—е) форме [5], в процессе изомеризации полуэфиров (II) и (XIV) должен происходить изгиб циклогексенового кольца, приводящий к одинаковой в обоих случаях син-транс-кислоте (XVII) с (е—е) расположением карбоксилов, в результате чего она способна легко давать транс-ангидрид (XX).

Такое пространственное строение анти-транс- и син-транс-Δ^4-октадин-1,2-дикарбоновых кислот (XVI) и (XVII) полностью отвечает и их образованию при диеновой конденсации 1-винилциклогексена с фумаровым эфиром, так как эта конденсация, протекающая с одинаковой вероятностью по обоим возможным направлениям (а и б), может приводить только к пространственным изомерам (XVI) и (XVII). Этому же отвечает и факт термической изомеризации транс-кислот (XVI) и (XVII) в анти-цис-ангидрид (X), который имеет по сравнению с ними более энергетически выгодное (е—е) расположение ортозаместителей и (е—р) расположение метазаместителей.

Последующее изучение некоторых химических превращений всех изомерных Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот позволило дополнительно подтвердить их пространственную конфигурацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Син-цис-полуэфир (II)

12,0 *г* син-цис-ангидрида (I) кипятили в течение часа с 60 *мл* абсолютного метанола. Метанол отгоняли в вакууме, и кристаллический продукт промывали на фильтре 60 *мл* абсолютного эфира. Получено 7,8 *г* чистого

* Все температуры плавления исправлены.

син-цис-полуэфира (II) с т. пл. 138—139°. Перекристаллизация из большого объема эфира не изменяет температуры плавления. Из маточного раствора после отгонки эфира и двукратной кристаллизации остатка из эфира может быть выделено еще 0,7 *г* син-цис-полуэфира (II) с т. пл. 136—138°

Найдено %: C 65,78; 65,68; H 7,62; 7,52
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

Цис-син-цис-полуэфир (V)

Раствор 7,8 *г* син-цис-полуэфира (II) в 80 *мл* абсолютного метанола гидрировали в присутствии 0,1 *г* окиси платины. Поглотился 1 *моль* водорода (740 *мл*). Катализатор отфильтровывали, метанол отгоняли, а кристаллический остаток промывали на фильтре эфиром. Получено 7,2 *г* цис-син-цис-полуэфира (V) с т. пл. 140—142°. После кристаллизации из смеси эфира с ацетоном (6 : 1), он выделяется в виде крупных, хорошо образованных кристаллов с постоянной т. пл. 143—144°. Из эфирного маточного раствора никакого другого кристаллического продукта не выделено

Найдено %: C 65,12; 65,23; H 8,41; 8,49
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Цис-син-цис-декалин-2-карбокси-1-уксусная кислота (VII)

К раствору 2,0 *г* цис-син-цис-полуэфира (V) в 20 *мл* абсолютного бензола прибавляли 2 *мл* хлористого оксалила и оставляли стоять при комнатной температуре в течение 3 *ч*, после чего нагревали 30 *мин* при 50°. Бензол отгоняли в вакууме, остаток хлорангидрида растворяли в 10 *мл* абсолютного эфира и по каплям при встряхивании и охлаждении прибавляли к раствору 2,5 *г* чистого сухого диазометана в 150 *мл* абсолютного эфира. Раствор оставляли на ночь при комнатной температуре, после чего эфир отгоняли в вакууме. Остаток жидкого диазокетона растворяли при охлаждении в 40 *мл* абсолютного метанола, прибавляли 0,5 *г* свежеприготовленной окиси серебра и кипятили в течение 6 *ч*. Осадок окиси серебра отфильтровывали, метанол отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 1,55 *г* диэфира [т. кип. 141—143° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4885], который омыляли путем кипячения с 6,5 *мл* 20%-ного раствора едкого кали в течение 4 *ч*. Выделяющееся после подкисления масло почти нацело закристаллизовывалось при стоянии. Кристаллизация из 50%-ного водного ацетона дает 0,45 *г* чистой цис-син-декалин-2-карбокси-1-уксусной кислоты (VII) с постоянной т. пл. 199—200°.

Найдено %: C 64,96; 65,03; H 8,35; 8,41
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Дегидрирование кислоты (VII)

Смесь 0,8 *г* цис-син-цис-2-карбокси-1-уксусной кислоты (VII), 40 *мл* криоскопического бензола и 0,5 *г* 10%-ного палладия на угле нагревали в автоклаве в атмосфере азота (20 *атм*) при 360—370° в течение 20 *ч*. Катализатор отфильтровывали, бензол отгоняли, а остаток перегоняли при атмосферном давлении. Получено 0,26 *г* продукта дегидрирования с т. кип. 210—215° (n_D^{20} 1,5760), пикрат из которого плавится при 139—140° и не дает депрессии температуры плавления с образцом пикрата 1-метилнафталина.

Син-цис-полуэфир (IV)

К раствору 5,5 *г* едкого кали в 260 *мл* метанола и 90 *мл* воды прибавляли 25,3 *г* син-цис-полуэфира (III) и смесь кипятили в течение 2 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, водный раствор экстрагировали эфиром и подкисляли соляной кислотой. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровывали и промывали водой. Получено 20,1 *г* син-цис-полуэфира (IV)

с т. пл. 117—121°. После кристаллизации из эфира или смеси равных количеств эфира и петролейного эфира полученный син-цис-полуэфир (IV) имеет постоянную т. пл. 125—126°

Найдено %: С 65,50; 65,45; Н 7,60; 7,50
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 65,52; Н 7,53

Из нейтрального эфирного экстракта после перегонки получено 2,2 г исходного син-цис-диэфира (III).

Цис-син-цис-полуэфир (VI)

6,7 г син-цис-полуэфира (IV) растворяли в 70 мл абсолютного метанола и гидрировали в присутствии 0,1 г окиси платины. Поглотился 1 моль водорода (635 мл). Катализатор отфильтровывали, метанол отгоняли в вакууме, а кристаллический остаток промывали на фильтре небольшим количеством эфира. Получено 6,4 г цис-син-цис-полуэфира (VI) с т. пл. 121—123°; после кристаллизации из эфира он получен в виде крупных прозрачных кристаллов с постоянной т. пл. 120—121°; дает резкую депрессию с исходным полуэфиром (IV) (т. пл. 90—105°)

Найдено %: С 65,06; 65,04; Н 8,35; 8,47
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 65,01; Н 8,33

Цис-син-цис-декалин-1-карбокси-2-уксусная кислота (VIII)

Аналогично полуэфиру (V), из 2 г изомерного цис-син-цис-полуэфира (VI) после реакции с хлористым оксалилом и обработки хлорангидрида избытком сухого диазометана в эфире получен диазокетон, который изомеризован кипячением в спиртовом растворе с 1 г окиси серебра (8 ч). После перегонки выделено 1,36 г диэфира [т. кип. 151—153° (при 4 мм); n_D^{18} 1,4920], который омылен кипячением с 7 мл 20%-ного раствора едкого кали в течение 4 ч. При подкислении выделяется густое масло, быстро закристаллизовывающееся при стоянии. После двух кристаллизаций из 50%-ного водного ацетона получено 0,6 г чистой цис-син-декалин-1-карбокси-2-уксусной кислоты (VIII) с постоянной т. пл. 218—220°.

Найдено %: С 65,04; 65,03; Н 8,28; 8,38
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 65,01; Н 8,33

Дегидрирование кислоты (VIII)

Смесь 1,15 г цис-син-цис-декалин-1-карбокси-2-уксусной кислоты (VIII), 0,5 г 10%-ного палладия на угле и 20 мл бензола нагревали в автоклаве в атмосфере азота при 360—370° в течение 20 ч. После перегонки при атмосферном давлении выделено 0,45 г продукта дегидрирования (т. кип. 215—225°; n_D^{20} 1,5790), пикрат из которого плавится при 112—113° и не дает депрессии с чистым образцом пикрата 2-метилнафталина.

Анти-цис-полуэфир (XI)

Раствор 6,3 г анти-цис-ангидрида (X) в 60 мл абсолютного метанола кипятили в течение часа и метанол отгоняли в вакууме. Жидкий продукт реакции после растворения в небольшом количестве петролейного эфира и стояния в течение двух дней дает 3,8 г кристаллов с т. пл. 130—134°. Кристаллизацией из смеси ацетона с петролейным эфиром получено 3,5 г чистого анти-цис-полуэфира (XI) с постоянной т. пл. 136—137°.

Найдено %: С 65,53; 65,62; Н 7,61; 7,84
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 65,52; Н 7,53

Транс-анти-цис-полуэфир (XII)

Раствор 4 *г* анти-цис-полуэфира (XI) в 40 *мл* абсолютного метанола гидрировали в присутствии Pt-катализатора. После поглощения 1 моля водорода (380 *мл*) метанол отогнан в вакууме, а жидкий остаток закристаллизовался при обработке петролейным эфиром. Получено 3,5 *г* транс-анти-цис-полуэфира с т. пл. 82—83,5°, который после кристаллизации из петролейного эфира с добавлением небольшого количества эфира имеет постоянную т. пл. 84—85°. Иных продуктов гидрирования выделено не было

Найдено %: C 64,75; 64,78; H 8,48; 8,50
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Анти-цис-полуэфир (XIV)

В раствор 0,8 *г* едкого кали в 14 *мл* воды и 40 *мл* метанола прибавляли 4 *г* анти-цис-диэфира (XIII), смесь кипятили в течение 2 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, водную часть экстрагировали эфиром и подкисляли соляной кислотой. Жидкий продукт омыления, не закристаллизовывающийся при стоянии, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия и эфир отгоняли. Получено 3 *г* жидкого анти-цис-полуэфира (XIV), очистить который не удалось, так как он не кристаллизуется при охлаждении и обработке различными растворителями.

Транс-анти-цис-полуэфир (XV)

Раствор 1,5 *г* описанного выше жидкого анти-цис-полуэфира (XIV) в 20 *мл* абсолютного метанола гидрировали с окисью платины. Поглотился 1 моль водорода (145 *мл*). Остающийся после отгонки жидкий продукт гидрирования постепенно закристаллизовался при отгонке в вакууме с петролейным эфиром. Кристаллический продукт отфильтрован, промыт петролейным эфиром и таким образом получено 0,95 *г* чистого транс-анти-цис-полуэфира (XV) с т. пл. 100—102°, который уже после одной кристаллизации из петролейного эфира имеет постоянную т. пл. 102—103°

Найдено %: C 65 27; 65,20; H 8,55; 8,52
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Анти-транс-дикарбоновая кислота (XVI)

а) К раствору 1,9 *г* натрия в 50 *мл* абсолютного метанола прибавляли 0,8 *г* син-цис-полуэфира (IV) и кипятили в течение 15 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в воде (35 *мл*), фильтровали и упаривали в фарфоровой чашке на водяной бане до густой кашицы. Осадок солей отфильтровывали, промывали абсолютным метанолом, растворяли в 15 *мл* воды и подкисляли соляной кислотой. Выделившийся кристаллический продукт отфильтровывали и получали 0,7 *г* анти-транс-кислоты (XVI) с т. пл. 190—192°. После одной кристаллизации из 25%-ного водного ацетона кислота имеет постоянную т. пл. 195—196°

Найдено %: C 64,34; 64,25; H 7,14; 7,28
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19

б) К раствору 2,4 *г* натрия в 85 *мл* абсолютного метанола прибавляли 1 *г* анти-цис-полуэфира (XI) и кипятили в течение 15 *ч*, после чего метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 30 *мл* воды, фильтровали и упаривали в чашке на водяной бане. После обработки по-предыдущему получено 0,65 *г* чистой анти-транс-кислоты (XVI) с т. пл. 194—195°, идентичной с образцом, полученным выше.

Син-транс-дикарбоновая кислота (XVII)

а) 5,6 *г* син-цис-полуэфира (II) прибавляли к раствору 11,5 *г* натрия в 330 *мл* абсолютного метанола и кипятили в течение 16 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в воде (275 *мл*), фильтровали и упаривали в фарфоровой чашке на водяной бане. Соли отфильтровывали, промывали абсолютным метанолом, растворяли в 100 *мл* воды, фильтровали и подкисляли. Выделившееся масло быстро затвердевало. Получено 4,5 *г* син-транс-кислоты (XVII) с т. пл. 210—212°, которая после кристаллизации из небольшого количества ацетона имеет постоянную т. пл. 215—216°

Найдено %: C 64,33; 64,26; H 7,13; 7,30
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19

б) 1,5 *г* жидкого анти-цис-полуэфира (XIV) прибавляли к раствору 2,5 *г* натрия в 90 *мл* абсолютного метанола и кипятили 15 *ч*. После обработки по-предыдущему кристаллический продукт промыт на фильтре 30%-ным водным ацетоном; получено 0,75 *г* син-транс-кислоты (XVII) с т. пл. 210—212°, имеющей после кристаллизации из ацетона т. пл. 215—216° и идентичной с полученным выше образцом.

Анти-транс-ангидрид (XVIII)

Смесь 0,9 *г* анти-транс-кислоты (XVI) и 9 *мл* хлористого ацетила кипятили в течение 45 *мин*. Остающийся после отгонки хлористого ацетила жидкий продукт закристаллизовывался при многократном упаривании в вакууме с бензолом и петролейным эфиром. Кристаллы промыты на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 5); получено 0,6 *г* анти-транс-ангидрида (XVIII) с т. пл. 80—82°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 4) имеет постоянную т. пл. 85—86°

Найдено %: C 69,88; 69,70; H 6,74; 6,96
$C_{12}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 69,88; H 6,84

При омылении анти-транс-ангидрида (XVIII) 5%-ным раствором едкого натра он с количественным выходом дает исходную анти-транс-кислоту (XVI) с т. пл. 195—196°.

Анти-транс-диэфир (XIX)

Эфирный раствор 1,5 *г* анти-транс-кислоты (XVI) обработан избытком диазометана и после перегонки получено 1,4 *г* анти-транс-диэфира (XIX) с т. кип. 131—132° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4936; d_4^{20} 1,1162; найдено *MR* 65,73; вычислено *MR* 65,29

Найдено %: C 66,60; 66,50; H 7,95; 8,00
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 66,65; H 7,99

Син-транс-ангидрид (XX)

Смесь 1,1 *г* син-транс-кислоты (XVII) и 10 *мл* хлористого ацетила кипятили в течение часа. Маслообразный продукт, остающийся после отгонки хлористого ацетила, закристаллизовывается путем многократного упаривания в вакууме с бензолом и петролейным эфиром. Получено 0,75 *г* син-транс-ангидрида (XX) с т. пл. 114—117°, который после кристаллизации из абсолютного эфира имеет постоянную т. пл. 116—117°

Найдено %: C 70,09; 70,18; H 6,98; 7,07
$C_{12}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 69,88; H 6,84

Омыление этого ангидрида 5%-ным раствором едкого натра дает исходную син-транс-кислоту (XVII) с т. пл. 215—216°.

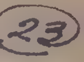
Син-транс-диэфир (XXI)

Суспензию 0,5 *г* син-транс-кислоты (XVII) в эфире обрабатывали избытком диазометана, а после отгонки эфира получали кристаллический син-транс-диэфир (XXI) с т. пл. 60—62°. Перекристаллизованный из небольшого количества петролейного эфира (XXI) имеет постоянную т. пл. 61—62°.

Найдено %: C 66,73; 66,76; H 7,96; 7,95
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 66,65; H 7,99

Конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с метиловым эфиром фумаровой кислоты

Смесь 10,4 *г* фумарового эфира, 20 *г* 1-винил-Δ^1-циклогексена (2,5-кратный избыток) и 30 *мл* бензола нагревали в стальной ампуле при 210—215° в течение 3,5 *ч* (в атмосфере азота и в присутствии пирогаллола). После отгонки бензола и перегонки остатка в вакууме получено 18 *г* жидкого аддукта с т. кип. 153—163° (6 *мм*). Повторная перегонка с дефлегматором дает 16 *г* смеси транс-диэфиров (XIX) и (XXI) с т. кип. 158—162° (7 *мм*); n_D^{20}1, 4930; выход 88%, считая на фумаровый эфир.



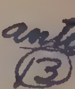
Для омыления 10 *г* полученной выше смеси транс-диэфиров и 50 *мл* 30%-ного раствора едкого кали кипятили в течение 8 *ч*. Небольшое количество нерастворившегося вещества (димер винилциклогексена) проэкстрагировано эфиром, водный раствор профильтрован с углем и подкислен. Выделившееся масло постепенно затвердевает при стоянии, а после промывки водой и сушки в вакууме получено 7,5 *г* смеси транс-кислот(XVI) и (XVII) с т. пл. 162—175°. Эта смесь обработана 50 *мл* эфира и нерастворившийся продукт отфильтрован. Получено 2,8 *г* вещества с т. пл. 178—181° (а). Эфирный маточник упарен до объема 15 *мл* и разбавлен равным количеством петролейного эфира. Получено 2,7 *г* кристаллов с т. пл. 179—182° (б).

Осадок (а) обработан 60 *мл* кипящего эфира, нерастворившаяся часть отфильтрована и получено 0,6 *г* продукта с т. пл. 207—210°. После кристаллизации из ацетона выделено 0,4 *г* чистой син-транс-дикарбоновой кислоты (XVII) с т. пл. 214—215°, не давшей депрессии температуры плавления с образцом, полученным выше при изомеризации полуэфиров (II) и (XIV). Осадок (б) дважды перекристаллизован из небольшого количества смеси ацетона с петролейным эфиром (1 : 1) и получено 0,5 *г* кристаллов с т. пл. 189—191°. Повторной кристаллизацией из небольшого количества ацетона получено 0,4 *г* чистой анти-транс-дикарбоновой кислоты (XVI) с т. пл. 193—194°, не давшей депрессии с образцом, выделенным при изомеризации полуэфиров (IV) и (XI).

Смеси чистых изомерных транс-кислот (XVI) и (XVII) при соотношениях 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1 плавятся соответственно при 163—173°, 177—180° и 180—183°.

Термическая изомеризация транс-дикарбоновых кислот (XVI) и (XVII)

а) 0,52 *г* анти-транс-кислоты (XVI) нагревали в токе азота при 250° в течение часа и затем перегоняли в вакууме. Получено 0,37 *г* анти-цис-ангидрида (X) с т. кип. 180—182° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5230. После гидрирования его с Pt-катализатором выделено 0,25 *г* транс-анти-цис-ангидрида с т. пл. 126—127°, идентичного с полученным ранее [1].



б) Аналогичным путем из 0,44 *г* син-транс-кислоты (XVII) после нагревания в течение часа при 250° и перегонки получено 0,32 *г* жидкого анти-цис-ангидрида (X) с т. кип. 189—191° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5235, из которого при гидрировании выделено 0,2 *г* описанного выше транс-анти-цис-ангидрида с т. пл. 127°.

ВЫВОДЫ

1. Путем присоединения метанола к изомерным цис-ангидридам (I) и (X) и частичного омыления цис-диэфиров (III) и (XIII) получены все четыре изомерные полуэфира син-цис-и анти-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот (II), (IV), (XI) и (XVI).

2. Показано, что при изомеризации метилатом натрия полуэфиры (IV) и (XI) дают анти-транс-кислоту (XVI), тогда как полуэфиры (II) и (XIV) образуют при этом изомерную син-транс-кислоту (XVII), чем доказана конфигурация изомерных цис-ангидридов (I) и (X) как эпимеров по водороду при C_9.

3. Осуществлена конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с фумаровым эфиром, при которой с выходом до 88% образуется смесь равных количеств анти-транс- и син-транс-диэфиров (XIX) и (XXI).

4. На основании рассмотрения молекулярных моделей объяснены пространственная конфигурация всех четырех изомерных Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот и некоторые их химические превращения.

Институт органической химии
им Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, ДАН **104**, 751 (1955); И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 719.
2. И. Н. Назаров, и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 63.
3. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 558.
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 89.
5. H. Smith, F. Byrne, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4406 (1950), M. Kilpatrick, J. Morse, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1846 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

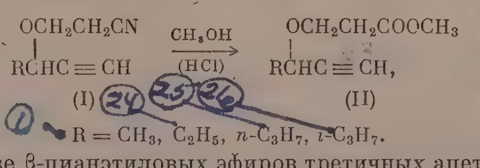
И. Н. НАЗАРОВ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

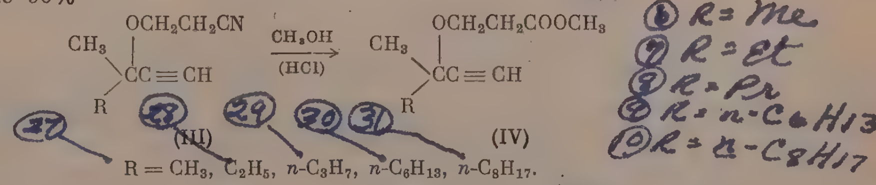
СООБЩЕНИЕ 175. АЛКОГОЛИЗ β-ЦИАНЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Относительно алкоголиза β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов в литературе не имеется никаких указаний. Разработанный нами ранее метод алкоголиза ди-β-цианэтиловых эфиров гликолей [1] оказался не применим в данном случае — концентрированная серная кислота целиком осмоляет β-цианэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов. Алкоголиз последних был успешно проведен кипячением в метиловом спирте, насыщенном сухим хлористым водородом. β-Цианэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов также гладко подвергаются алкоголизу при действии метанола, насыщенного хлористым водородом, при комнатной температуре.

β-Цианэтиловые эфиры вторичных ацетиленовых спиртов (I) при кипячении с метанолом, насыщенным хлористым водородом, дают метиловые эфиры (II) с выходами 75—92%.



При алкоголизе β-цианэтиловых эфиров третичных ацетиленовых спиртов (III) в тех же условиях выходы метиловых эфиров (IV) последовательно снижаются с 97 до 55% вместе с увеличением спиртовых радикалов. Однако, если эту реакцию проводить в более мягких условиях, при комнатной температуре в течение 24—60 *ч*, метиловые эфиры (IV) с тяжелыми радикалами ($R = n\text{-}C_6H_{13}$, $n\text{-}C_8H_{17}$) также могут быть получены с выходом выше 90%



Увеличение обоих радикалов в β-цианэтиловых эфирах третичных ацетиленовых спиртов (V) еще более резко ухудшает результаты алкоголиза, и выходы метиловых эфиров (VI) составляют всего 45—32%, если реакцию проводить при нагревании, и 75—65% при проведении реакции при комнатной температуре

$$\underset{(V)}{R_2C(OCH_2CH_2CN)C\equiv CH} \xrightarrow[(HCl)]{CH_3OH} \underset{(VI)}{R_2C(OCH_2CH_2COOCH_3)C\equiv CH}$$

$R = C_2H_5$, $n\text{-}C_3H_7$.

Гладко протекает алкоголиз β-цианэтиловых эфиров 1-этинилциклопентанола (VII) (при комнатной температуре), 1-этинилциклогексанола (IX) (R=H) и 2-этинилдекалола-2 (XI), приводя к образованию метиловых эфиров (VIII), (X) (R = H) и (XII) с выходами выше 90%. Алкоголиз в тех же условиях (при нагревании) 2-метил-1-этинилциклогексанола-1 (IX) ($R=CH_3$) дает метиловый эфир (X) ($R = CH_3$) с выходом уже только ~60%

41 (VII): OCH_2CH_2CN, $C\equiv CH$ → CH_3OH (HCl) → (VIII): $OCH_2CH_2COOCH_3$, $C\equiv CH$ 29

(IX): OCH_2CH_2CN, $C\equiv CH$, R → CH_3OH (HCl) → (X): $OCH_2CH_2COOCH_3$, $C\equiv CH$, R

34 R=H 35 R=Me 13 R=H 14 R=Me

$R = H, CH_3$.

(XI) 36: OCH_2CH_2CN, $C\equiv CH$ → CH_3OH (HCl) → (XII): $OCH_2CH_2COOCH_3$, $C\equiv CH$ 17

β-Цианэтиловые эфиры (XIII) и (XV) гетероциклических ацетиленовых спиртов при кипячении с хлористым водородом в растворе метилового спирта легко превращаются в метиловые эфиры (XIV) и (XVI) с выходами 70—80%.

37 (XIII): $HC\equiv C$, OCH_2CH_2CN, O, CH_3, CH_3 → CH_3OH (HCl) → (XIV): $HC\equiv C$, $OCH_2CH_2COOCH_3$, O, CH_3, CH_3 15

38 (XV): $HC\equiv C$, OCH_2CH_2CN, $-CH_3$, CH_3, N, CH_3 → CH_3OH (HCl) → (XVI): $HC\equiv C$, $OCH_2CH_2COOCH_3$, $-CH_3$, CH_3, N, CH_3 16

Гладко протекает также алкоголиз β-цианэтиловых эфиров (XVII) и (XIX); соответствующие им метиловые эфиры (XVIII) и (XX) образуются с выходами выше 80—90%

(XVII) 39 43: CH_3, R $>C(OCH_2CH_2CN)C\equiv CCH_2N(C_2H_5)_2$ → CH_3OH (HCl) → (XVIII): CH_3, R $>C(OCH_2CH_2COOCH_3)C\equiv CCH_2N(C_2H_5)_2$

18 R=Me 22 R=Et

$R = CH_3, C_2H_5$.

$$\text{(cyclohexylidene)}(OCH_2CH_2CN)C{\equiv}CCH_2N(C_2H_5)_2 \xrightarrow[(HCl)]{CH_3OH} \text{(cyclohexylidene)}(OCH_2CH_2COOCH_3)C{\equiv}CCH_2N(C_2H_5)_2$$

(XIX) → (XX)

Вместо остатка диэтиламина эти соединения могут содержать остаток пиперидина.

$$(CH_3)_2C(OCH_2CH_2CN)C{\equiv}CCH_2N\langle C_5H_{10}\rangle \xrightarrow[(HCl)]{CH_3OH} (CH_3)_2C(OCH_2CH_2COOCH_3)C{\equiv}CCH_2N\langle C_5H_{10}\rangle$$

(XXI) → (XXII)

Алкоголиз β-цианэтилового эфира диизопропилэтинилкарбинола (XXIII) в мягких условиях, без нагревания, приводит к образованию метилового эфира (XXIV) с выходом 58%

$$(i\text{-}C_3H_7)_2C(OCH_2CH_2CN)C{\equiv}CH \xrightarrow[(HCl)]{CH_3OH} (i\text{-}C_3H_7)_2C(OCH_2CH_2COOCH_3)C{\equiv}CH$$

(XXIII) → (XXIV)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкоголиз β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов при нагревании

1) Смесь 6 *г* β-цианэтилового эфира метилэтинилкарбинола (I) (R = CH_3) с т. кип. 83—84° (12 *мм*) и 90 *мл* метанола, содержащего 20 *г* сухого хлористого водорода, кипятилась в круглодонной колбе с обратным холодильником 2 *ч* на водяной бане. Обратный холодильник заменен насадкой Вюрца, и метанол удален в вакууме водоструйного насоса при 50—60°. К остатку прилито 150 *мл* воды, и после перемешивания смесь насыщена поташом, продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 5,7 *г* метилового эфира (II) (R = CH_3) с т. кип. 85—86° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4326; d_4^{20} 1,0005; найдено *MR* 40,19; вычислено *MR* 40,38.

Найдено %: C 61,00; 61,04; H 7,69; 7,82
$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: C 61,54; H 7,69

В аналогичных условиях проводился алкоголиз β-цианэтиловых эфиров других ацетиленовых спиртов.

2) Взято 10 *г* β-цианэтилового эфира этилэтинилкарбинола (I) (R = C_2H_5) с т. кип. 104—105° (15 *мм*) и 100 *мл* метанола, содержащего 18,5 *г* сухого хлористого водорода. Получено 11 *г* метилового эфира (II) (R = C_2H_5) с т. кип. 95—96° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4347; d_4^{20} 0,9822; найдено *MR* 45,14; вычислено *MR* 44,99

Найдено %: C 63,86; 64,08; H 8,22; 8,25
$C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: C 63,53; H 8,23

3) Взято 11,5 *г* β-цианэтилового эфира н. пропилэтинилкарбинола (I) (R = n-C_3H_7) с. т. кип. 90—91° (6 *мм*) и 120 *мл* метанола, содержащего 18,5 *г* сухого хлористого водорода. Получено 12,9 *г* метилового эфира (II) (R = n-C_3H_7) с т. кип. 104—105° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4362; d_4^{20} 0,9678; найдено *MR* 49,72; вычислено *MR* 49,61

Найдено %: C 65,51; 65,58; H 8,67; 8,83
$C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 65,22; H 8,69

4) Взято 8 г β-цианэтилового эфира изопропилэтинилкарбинола (I) ($R = i\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 83—85° (5,5 мм) и 150 мл метанола, содержащего 18 г сухого хлористого водорода. Получено 6,3 г метилового эфира (II) ($R = i\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 95—96° (10 мм); n_D^{20} 1,4345; d_4^{20} 0,9646; найдено MR 49,70; вычислено MR 49,61

Найдено %: C 64,72; 64,86; H 8,68; 8,64
$C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 65,22; H 8,69

5) Взято 13,7 г β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (III) ($R = CH_3$) с т. кип. 100° (22 мм) и 130 мл метанола, содержащего 18 г сухого хлористого водорода. Получено 16,6 г метилового эфира (IV) ($R = CH_3$) с т. кип. 83—84° (12 мм); n_D^{20} 1,4290; d_4^{20} 0,9698, найдено MR 45,19; вычислено MR 44,99

Найдено %: C 63.57; 63,69; H 8,36; 8,35
$C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: C 63,53; H 8,23

6) Взято 15,1 г β-цианэтилового эфира метилэтилэтинилкарбинола (III) ($R = C_2H_5$) с т. кип. 64° (2,5 мм) и 165 мл метанола, содержащего 25 г сухого хлористого водорода. Получено 12,6 г метилового эфира (IV) ($R = C_2H_5$) с т. кип. 91—92° (11 мм); n_D^{20} 1,4338; d_4^{20} 0,9712; найдено MR 49,32; вычислено MR 49,61

Найдено %: C 65, 62; 65,66; H 8,68; 8,79
$C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 65, 22; H 8,69

7) Взято 10 г β-цианэтилового эфира метил-н.пропилэтинилкарбинола (III) ($R = n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 112—114° (15 мм) и 120 мл метанола, содержащего 18,5 г сухого хлористого водорода. Получено 6,9 г метилового эфира (IV) ($R = n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 104—105° (12 мм); n_D^{20} 1,4374; d_4^{20} 0,9594; найдено MR 54,11; вычислено MR 54,23

Найдено %; C 66,63; 66,71; H 9,41; 9,36
$C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,66; H 9,09

8) Взято 10,5 г β-цианэтилового эфира метил-н.гексилэтинилкарбинола (III) ($R = n\text{-}C_6H_{13}$) с т. кип. 115—116° (2,5 мм) и 100 мл метанола, содержащего 18,5 г сухого хлористого водорода. Получено 6,9 г метилового эфира (IV) ($R = n\text{-}C_6H_{13}$) с т. кип. 115—116° (3 мм); n_D^{20} 1,4423; d_4^{20} 0,9405; найдено MR 67,56; вычислено MR 68,08

Найдено %: C 70,24; 70,33; H 10,08; 10,16
$C_{14}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 70,00; H 10,00

9) Взято 12 г β-цианэтилового эфира метил-н.октилэтинилкарбинола (III) ($R = n\text{-}C_8H_{17}$) с т. кип. 148—150° (3,5 мм) и 100 мл метанола, содержащего 18,5 г сухого хлористого водорода. Получено 8,7 г метилового эфира (IV) ($R = n\text{-}C_8H_{17}$) с т. кип. 146—148° (4 мм); n_D^{20} 1,4474; d_4^{20} 0,9164; найдено MR 78,19; вычислено MR 77,32

Найдено %: C 72,34; 72,17; H 10,83; 10,89
$C_{16}H_{28}O_3$. Вычислено %: C 71,64; H 10,45

10) Взято 10 г β-цианэтилового эфира диэтилэтинилкарбинола (V) ($R = C_2H_5$) с т. кип. 111—113° (15 мм) и 120 мл метанола, содержащего 18,5 г сухого хлористого водорода. Получено 5,4 г метилового эфира (VI) ($R = C_2H_5$) с т. кип. 105—107° (13 мм); n_D^{20} 1,4402; d_4^{20} 0,9671; найдено MR 54,00; вычислено MR 54,23

Найдено %: C 66,51; 66,63; H 9,14; 9,08
$C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,66; H 9,09

11) Взято 10 *г* β-цианэтилового эфира ди-н.пропилэтинилкарбинола (V) ($R = n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 98—99° (4 *мм*) и 120 *мл* метанола, содержащего 18,5 *г* сухого хлористого водорода. Получено 3,8 *г* метилового эфира (VI) ($R = n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 125—127° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4424; d_4^{20} 0,9537; найдено *MR* 62,75; вычислено *MR* 63,47

Найдено %: C 68,98; 68,83; H 9,72; 9,72
$C_{13}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 69,02; H 9,73

12) Взято 17,5 *г* β-цианэтилового эфира 1-этинилциклогексанола (IX) (R = H) с т. кип. 110—113° (3,5 *мм*) и 175 *мл* метанола, содержащего 27 *г* сухого хлористого водорода. Получено 18,9 *г* метилового эфира (X) (R = H) с т. кип. 101—102° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4652; d_4^{20} 1,0262; найдено *MR* 56,79; вычислено *MR* 56,65

Найдено %: C 68,81; 68,96; H 8,52; 8,60
$C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 68,57; H 8,57

13) Взято 10 *г* β-цианэтилового эфира 2-метил-1-этинилциклогексанола (IX) ($R = CH_3$) с т. кип. 135—136° (10 *мм*) и 150 *мл* метанола, содержащего 18 *г* сухого хлористого водорода. Получено 7,1 *г* метилового эфира (X) ($R = CH_3$) с т. кип. 107—108° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4642; d_4^{20} 1,0079; найдено *MR* 61,35; вычислено *MR* 61,41

Найдено %: C 70,02; 69,89; H 8,92; 9,10
$C_{13}H_{20}O_3$. Вычислено %: C 69,64; H 8,93

14) Взято 12 *г* β-цианэтилового эфира 2-этинилдекалола-2 (XI) с т. кип. 150—153° (4,5 *мм*) и 100 *мл* метанола, содержащего 18,5 *г* сухого хлористого водорода. Получено 13,1 *г* метилового эфира (XII) с т. кип. 150—152° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4887; d_4^{20} 1,0465; найдено *MR* 72,77; вычислено *MR* 72,92

Найдено %: C 73,36; 73,14; H 9,24; 9,28
$C_{16}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 72,72; H 9,09

15) Взято 10,5 *г* β-цианэтилового эфира 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранола-4 (XIII) с т. кип. 122—125° (3 *мм*) и 150 *мл* метанола, содержащего 18 *г* сухого хлористого водорода. Получено 8,6 *г* метилового эфира (XIV) с т. кип. 119—120° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4647; d_4^{20} 1,0516; найдено *MR* 63,06; вычислено *MR* 62,91

Найдено %: C 65,21; 65,33; H 8,42; 8,51
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,00; H 8,33

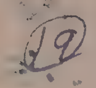
16) Взято 10 *г* β-цианэтилового эфира 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидола-4 (XV) с т. кип. 135—137° (3 *мм*) и 90 *мл* метанола, содержащего 20 *г* сухого хлористого водорода. Получено 9,1 *г* метилового эфира (XVI) с т. кип. 123—125° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4692; d_4^{20} 1,0252; найдено *MR* 68,75; вычислено *MR* 69,82

Найдено %: N 5,62; 5,81
$C_{14}H_{23}NO_3$. Вычислено %: N 5,53

17) Взято 13 *г* β-цианэтилового эфира диметил-3-диэтиламинопропинил-1-карбинола (XVII) ($R = CH_3$) с т. кип. 118—120° (3,5 *мм*) и 90 *мл* метанола, содержащего 25 *г* сухого хлористого водорода. Получено 12,4 *г* метилового эфира (XVIII) ($R = CH_3$) с т. кип. 116—118° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4504; d_4^{20} 0,9528; найдено *MR* 71,98; вычислено *MR* 72,03

Найдено %: N 5,78; 5,82
$C_{14}H_{25}O_3N$. Вычислено %: N 5,49

18) Взято 13 *г* β-цианэтилового эфира 1-(3-диэтиламинопропинил-1) циклогексанола (XIX) с т. кип. 168—170° (6 *мм*) и 90 *мл* метанола,



содержащего 20 г сухого хлористого водорода. Получено 12,8 г метилового эфира (XX) с т. кип. 155—157° (3 мм); n_D^{20} 1,4744; d_4^{20} 0,9894; найдено MR 83,85; вычислено MR 83,68

Найдено %: N 4,88; 5,03
$C_{17}H_{29}NO_3$. Вычислено %: N 4,74

Алкоголиз β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов при комнатной температуре

1) Смесь 8 г β-цианэтилового эфира метил-н. пропилэтинилкарбинола (III) ($R = n\text{-}C_3H_7$) и 100 мл метанола, содержащего 19 г сухого хлористого водорода, оставлена в круглодонной колбе на 60 ч при комнатной температуре. Колба снабжена насадкой Вюрца, и метанол удален в вакууме водоструйного насоса при 25—30°. К остатку прилито 150 мл воды, и после перемешивания смесь насыщена поташом, продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 8,2 г метилового эфира (IV) ($R = n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 80—82° (2,5 мм).

В аналогичных условиях при комнатной температуре проводился алкоголиз β-цианэтиловых эфиров других ацетиленовых спиртов.

2) Взято 8 г β-цианэтилового эфира метил-н. гексилэтинилкарбинола (III) ($R = n\text{-}C_6H_{13}$) и 100 мл метанола, содержащего 18 г сухого хлористого водорода. Получено 8,4 г метилового эфира (IV) ($R = n\text{-}C_6H_{13}$) с т. кип. 118—120° (3,5 мм).

3) Взято 8 г β-цианэтилового эфира метил-н. нонилэтинилкарбинола (III) ($R = n\text{-}C_8H_{17}$) и 100 мл метанола, содержащего 18 г сухого хлористого водорода. Получено 8,5 г метилового эфира (IV) ($R = n\text{-}C_8H_{17}$) с т. кип. 145—147° (3,5 мм).

4) Взято 8,5 г β-цианэтилового эфира диэтилэтинилкарбинола (V) ($R = C_2H_5$) и 100 мл метанола, содержащего 19 г сухого хлористого водорода. Получено 9 г метилового эфира (IV) ($R = C_2H_5$) с т. кип. 103—104° (10 мм).

5) Взято 8 г β-цианэтилового эфира ди-н-пропилэтинилкарбинола (V) ($R = n\text{-}C_3H_7$) и 100 мл метанола, содержащего 19 г сухого хлористого водорода. Получено 7,6 г метилового эфира (VI) ($R = n\text{-}C_3H_7$) с т. кип. 123—125° (11 мм).

6) Взято 10 г β-цианэтилового эфира 1-этинилциклопентанола (VII) с т. кип. 125—127° (14 мм) и 100 мл метанола, содержащего 18 г сухого хлористого водорода; время реакции 25 ч. Получено 10,8 г метилового эфира (VIII) с т. кип. 98—100° (4 мм); n_D^{20} 1,4625; d_4^{20} 1,0302; найдено MR 52,35; вычислено MR 52,03

Найдено %: C 67,21; 67,39; H 8,11; 8,06
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 67,35; H 8,16

7) Взято 8 г β-цианэтилового эфира 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранола-4 (XIII) и 100 мл метанола, содержащего 18 г сухого хлористого водорода; время реакции 24 ч. Получено 7,5 г метилового эфира (XIV) с т. кип. 126—128° (3,5 мм).

8) Взято 10 г β-цианэтилового эфира диметил-3-пиперидинопропинил-1-карбинола (XXI) с т. кип. 146—147° (3 мм) и 110 мл метанола, содержащего 21 г сухого хлористого водорода. Получено 10,6 г метилового эфира (XXII) с т. кип. 145—146° (3 мм); n_D^{20} 1,4739; d_4^{20} 1,0056; найдено MR 74,60; вычислено MR 74,44

Найдено %: N 5,36; 5,47
$C_{15}H_{25}NO_3$. Вычислено %: N 5,24

9) Взято 20 г β-цианэтилового эфира метилэтил-3-диэтиламинопропинил-1-карбинола (XVII) ($R = C_2H_5$) с т. кип. 134—135° (3,5 мм) и 120 мл метанола, содержащего 25 г сухого хлористого водорода. Получено 21,7 г

метилового эфира (XVIII) ($R = C_2H_5$) с т. кип. 135—136° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9542; найдено *MR* 76,16; вычислено *MR* 76,64

Найдено %: N 5,14; 5,08
$C_{15}H_{27}NO_3$. Вычислено %: N 5,20

10) Взято 8 *г* β-цианэтилового эфира диизопропилэтинилкарбинола (XXIII) с т. кип. 126—128° (13 *мм*) и 100 *мл* метанола, содержащего 19 *г* сухого хлористого водорода. Получено 6,8 *г* метилового эфира (XXIV) с т. кип. 122—124° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4446; d_4^{20} 0,9676

Найдено %: C 68,78; 68,64; H 9,61; 9,64
$C_{13}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 69,02; H 9,73

ВЫВОДЫ

1. При действии метанола и хлористого водорода β-цианэтиловые эфиры вторичных и третичных ацетиленовых спиртов легко и с высоким выходом превращаются в соответствующие метиловые эфиры.
2. Выходы метиловых эфиров в ряде случаев значительно увеличиваются, если алкоголиз проводится при комнатной температуре.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Г. А. Швехгеймер и В. А. Руденко, ЖОХ 24, 329 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

О. В. КИЛЬДИШЕВА, М. Г. ЛИНЬКОВА, З. В. БЕНЕВОЛЕНСКАЯ, И. Л. КНУНЯНЦ

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 11. α,β-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ-α-АЦИЛАМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Исследование α-ациламинокарбоновых кислот, несущих в α-положении амино-, окси-, меркаптогруппировки

$$R-CH_2-\underset{COOH}{\overset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-NHCOR',$$

где $X = NH_2$, NHCOR, NHR, OH, OR, SH, SR, представляет значительный интерес, так как не лишено вероятности предположение о наличии подобного рода соединений в некоторых белках, что находит косвенное подтверждение в фактах выделения α-кетокислот из продуктов гидролиза ряда белков.

Сравнительно недавно было установлено, что α-оксиаланин и α-оксивалин входят в молекулы почти всех алкалоидов спорыньи [1, 2]; предполагают [3], что α-оксиаланин участвует в построении антибиотика ликомаразмина (I)

$$H_2NCOCH_2\underset{COOH}{\underset{|}{C}H}NHCOCH_2NH-\underset{COOH}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH \quad (I)$$

α, α-Диацилдиаминокарбоновые кислоты (II) известны давно и легко получаются при конденсации кетокислот с ациламидами [4, 5] или нитрилами [6]

$$RCOCOOH \xrightarrow{H_2NCOR'\text{ или }R'CN} \underset{COOH}{\underset{|}{RC}}(NHCOR')_2 \quad (II)$$

Эти кислоты являются устойчивыми соединениями, водные растворы которых не изменяются в течение нескольких недель; они без разложения кристаллизуются из спирта. Ангидратизацией в присутствии уксусного ангидрида из них легко получаются насыщенные оксазолоны (III) [6е, 7]

$$CH_3-\underset{COOH}{\underset{|}{C}}(NHCOR)_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} CH_3-\overset{NHCOR}{\overset{|}{C}}\begin{matrix}-N\\ \quad\| \\ CO\;\; C-R \\ \diagdown\;\diagup \\ O\end{matrix} \quad (III)$$

Последние при разложении спиртом в отсутствие влаги образуют α-ацил-

амино-α-аминокарбоновые кислоты (IV) [4,6д]

$$CH_3-\underset{\underset{CO}{|}}{\overset{\overset{NHCOR}{|}}{C}}-N=\!\!\!\!\;C-R \;(\text{цикл через }O) \xrightarrow{ROH} CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{NHCOR}{|}}{C}}-NH_2 \quad (IV)$$

α-Ациламино-α-аминокарбоновые кислоты в отличие от α,α-диацилдиаминопропионовых кислот являются соединениями неустойчивыми; водные растворы их легко разлагаются с выделением эквивалентных количеств пировиноградной кислоты и аммиака. Однако в водном растворе 1N NaOH ацетиламино-α-аминопропионовая кислота с кетеном образует α, α-диацетилдиаминопропионовую кислоту, а с хлористым бензоилом в растворе бикарбоната-α-ацетиламино-α-бензоиламинопропионовую кислоту (V) [4]

$$CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{NHCOCH_3}{|}}{C}}-NH_2 \xrightarrow{CH_2=C=O} CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{NHCOCH_3}{|}}{C}}-NHCOCH_3$$

$$CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{NHCOCH_3}{|}}{C}}-NH_2 \xrightarrow{ClCOC_6H_5} CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{NHCOCH_3}{|}}{C}}-NHCOC_6H_5 \quad (V)$$

Известны также и α-окси-α-ацетиламинокарбоновые кислоты (VI) [8—13],

$$RCH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-NHCOR', \quad (VI)$$

которые обычно получались так же, как и α,α-диацилдиаминокарбоновые кислоты — конденсацией кетокислот с ациламидами, но в более мягких условиях

$$RCH_2\underset{\underset{COOH}{|}}{C}=O \xrightarrow{H_2NCOR'} RCH_2\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-NHCOR'.$$

Эквимолекулярные количества пировиноградной кислоты и формамида реагируют уже при комнатной температуре с образованием с количественным выходом α-окси-α-N-формилаланина (VII) [8]

$$CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-NHCHO \quad (VII)$$

α-Окси-α-N-ацетилаланин $CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-NHCOCH_3$ (VIII) был выделен Хербстом [9] в виде молекулярного соединения с двумя молями ацетамида при конденсации пировиноградной кислоты с ацетамидом.

Конденсация α-кетоглутаровой кислоты с ацетамидом в мягких условиях, при температуре не выше 70°, приводит к лактону α-окси-α-ацетиламиноглютаминовой кислоты (IX) [10]

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2CH_2CO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad COOH \end{array} \xrightarrow{H_2NCOCH_3} \left[\begin{array}{l} COOH \quad OH \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2CH_2C - NHCOCH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad COOH \end{array} \right] \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CO - O \\ | \quad\quad | \\ CH_2CH_2C - NHCOCH_3 \quad (IX) \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad COOH \end{array}$$

В этом случае промежуточная α-окси-α-ациламинокислота стабилизирована образованием лактона. α-Окси-α-ациламинокарбоновые кислоты — соединения неустойчивые, водой они легко разлагаются с образованием кетокислоты и амина. α-Оксигруппа в α-окси-α-ациламинокарбоновых кислотах чрезвычайно реакционноспособна. Так, для α-окси-α-N-формилаланина достаточно выдерживания в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$, чтобы полностью удалить оксигруппу в виде воды и получить α-N-формилдегидроаланин $CH_2 = \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} - NHCHO$ [8]. В присутствии избытка амида оксигруппа легко обменивается на остаток амида с образованием α,α-диацилдиаминокарбоновых кислот [10]

$$RCH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}} - NHCOR' \xrightarrow{H_2NCOR} RCH_2\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}(NHCOR')_2.$$

В свою очередь производные α,α-диацилдиаминокарбоновых кислот при действии водных растворов минеральных кислот легко теряют ациламидные группы с образованием производных кетокислот [7]. В более мягких условиях гидролиза можно удалить только один остаток ациламида; так гидролизом 0,2 *N* HCl из α,α-диацетилпропионилглициласпарагина была получена α-окси-α-ацетиламинопропионилглициласпарагиновая кислота (X) [11]

$$H_2NCOCH_2CH_2\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}HNHCOCH_2NHCO - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(NHCOCH_3)_2 \xrightarrow{-NH_2COCH_3}$$

$$\rightarrow HOOCCH_2CH_2\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}HNHCOCH_2NHCO - \underset{\displaystyle NHCOCH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}} - OH.$$
$$(X)$$

Этиловый эфир α-окси-α-фенацетилглицина (XI) Зюс [12] получил окислением тетраацетатом свинца моноэфира фенацетиламиномалоновой кислоты с последующим декарбоксилированием

$$H - \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}}} - NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(CH_3COO)_4Pb} HO - \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}}} - NHCOCH_2C_6H_5 \quad „A“$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \nearrow \qquad\qquad \downarrow -CO_2$$

$$Br - \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}}} - NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow[H_2O]{} \qquad HO - \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - NHCOCH_2C_6H_5$$
$$(XI)$$

и показал, что промежуточное соединение „А“ можно также получать с количественным выходом омылением кислого эфира бромфенацетиламиномалоновой кислоты.

Гидролизом 2-фенил-4-бромзамещенных оксазолонов Чаман и Шелякиным [13] были получены α-окси-N-бензоилглицин, α-окси-N-бензоилаланин и α-окси-N-бензоилмасляная кислота

$$\underset{\displaystyle COOH}{R-\underset{|}{C}H}-NHCOC_6H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \underset{\displaystyle CO\quad\ C-C_6H_5 \\ \diagdown\ O\ \diagup}{R-\underset{|}{C}H-\underset{\|}{N}} \xrightarrow{Br_2}$$

$$\rightarrow \left[\underset{\displaystyle CO\quad\ C-C_6H_5 \\ \diagdown\ O\ \diagup}{R-\underset{|}{C}Br-\underset{\|}{N}} \right] \xrightarrow{H_2O} R-\overset{\displaystyle OH \\ |}{\underset{\displaystyle | \\ COOH}{C}}-NHCOC_6H_5.$$

$R = H,\ CH_3,\ C_6H_5.$

Замещение брома на оксигруппы и раскрытие оксазолонового кольца происходит одновременно при действии воды на дихлорэтановый раствор бромоксазолона; последний в чистом виде не выделялся.

Значительно бо́льшие возможности для синтеза полифункциональных α-ациламинокарбоновых кислот открывают синтезированные недавно нами α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты (XII) [14]

$$HalCH_2\overset{\displaystyle Hal \\ |}{\underset{\displaystyle | \\ COOH}{C}}-NHCOR \qquad (XII)$$

Как уже было показано, галоид в α-положении в α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислотах оказался значительно более реакционноспособным, чем в β-положении, и легко удалялся с водой и спиртами с образованием α-окси или α-алкокси-β-галоидо-α-ациламинопропионовых кислот (XIII) [15]

$$HalCH_2\overset{\displaystyle Hal \\ |}{\underset{\displaystyle | \\ COOH}{C}}-NHCOR \xrightarrow{HOR'} HalCH_2\overset{\displaystyle OR' \\ |}{\underset{\displaystyle | \\ COOH}{C}}-NHCOR, \qquad (XIII)$$

где $Hal = Cl,\ Br,\ R' = H, AlK;\ R = C_6H_5,\ CH_2C_6H_5$.

В настоящем исследовании продолжалось изучение α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот и 2-фенил-4-галоидометил-4-ацетоксиоксазолонов.

При действии метилового спирта на α, β-дибром-α-фенацетиламинопропионовую кислоту легко получалась β-бром-α-метокси-α-фенацетиламинопропионовая кислота (XIV) с т. пл. 125—126°

$$BrCH_2-\overset{\displaystyle OCH_3 \\ |}{\underset{\displaystyle | \\ COOH}{C}}-NHCOCH_2C_6H_5 \qquad (XIV)$$

При действии на кислоту (XIV) эфирного раствора диазометана был выделен метиловый эфир β-бром-α-метокси-α-фенацетиламинопропионовой

кислоты (XV) с т. пл. 104—106°. При действии избытка этилмеркаптана на α, β-дибром-α-фенацетиламинопропионовую кислоту обмениваются на алктиогруппы оба атома галоида с образованием α-этилтио-N-фенацетил-S-этилцистеина (XVI) с т. пл. 128—130°

$$\begin{array}{c} SC_2H_5 \\ | \\ C_2H_5SCH_2 - C - NHCOCH_2C_6H_5. \\ | \\ COOH \end{array} \qquad (XVI)$$

С анилином эфирный раствор α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты легко образует устойчивую анилиновую соль β-хлор-α-фениламино-α-бензоиламинопропионовой кислоты (XVII)

$$\begin{array}{c} NHC_6H_5 \\ | \\ ClCH_2C - NHCOC_6H_5 \\ | \\ COOH \cdot NH_2C_6H_5 \\ (XVII) \end{array}$$

Свободная кислота или ее анилиновая соль при действии эфирного раствора диазометана превращались в метиловый эфир β-хлор-α-фениламино-α-бензоиламиноаланина (XVIII)

$$\begin{array}{c} NHC_6H_5 \\ | \\ ClCH_2C - NHCOC_6H_5 \\ | \\ COOCH_3 \\ (XVIII) \end{array}$$

с т. пл. 126—128°.

Различные производные этого же типа кислот легко получались из синтезированного нами ранее 2-фенил-4-ацетокси-4-хлорметилоксазолона [14[

$$\begin{array}{c} OCOCH_3 \\ | \\ ClCH_2 - C - N \\ \quad | \quad\;\; \| \\ \quad CO \;\; C - C_6H_5 \\ \diagdown \; \diagup \\ O \end{array}$$

Исследование реакций этого оксазолона с анилином показало, что реакция расщепления оксазолонового кольца сопровождается также и обменом ацетоксигруппы. Так, при действии на оксазолон анилином в спирте был выделен с выходом 87% анилид β-хлор-α-фениламино-α-бензоиламинопропионовой кислоты (XIX) с т. пл. 139—140°

$$\begin{array}{c} NHC_6H_5 \\ | \\ ClCH_2 - C - NHCOC_6H_5 \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{array} \qquad (XIX)$$

Реакция в присутствии каталитических количеств поташа приводит к метиловому эфиру β-хлор-α-фениламино-α-бензоиламинопропионовой кислоты, идентичному (XVIII).

2-Фенил-4-ацетокси-4-хлорметилоксазолон с пиперидином в спирте реагирует также с образованием метилового эфира β-хлор-α-пиперидин-α-бензоиламиноаланина (XX) с т. пл. 103—104°.

$$ClCH_2-C(N\langle H\rangle)(COOCH_3)-NHCOC_6H_5 \quad (XX)$$

Строение (XX) было подтверждено гидролизом его спиртовым раствором NaOH до бензоксипировиноградной кислоты, выделенной в виде 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 167°, идентичного 2,4-динитрофенилгидразону, полученному из бензоксипировиноградной кислоты.

$$ClCH_2-C(N\langle H\rangle)(COOCH_3)-NHCOC_6H_5 \xrightarrow[CH_3OH]{NaOH} C_6H_5COOCH_2COCOOH$$

При взаимодействии эквимолекулярных количеств метилового эфира диметилцистеина с 2-фенил-4-ацетокси-4хлорметилоксазолоном в растворе хлороформа был получен циклический пептид с т. пл. 152—153°—6,6-диметил-1-тиа-2-хлорметил-2-бензоиламино-3-кето-4-аза-5-карбометоксициклогексан (XXI)

$$(CH_3)_2C(SH)-CH(NH_2)-COOCH_3 + CH_3COO-C(CH_2Cl)(-N=C(C_6H_5)-O-CO-) \rightarrow \left[(CH_3)_2C(SH)-CH(COOCH_3)-NH-CO-C(CH_2Cl)(OCOCH_3)-NHCOC_6H_5\right] \rightarrow$$

$$(CH_3)_2C-S-C(CH_2Cl)(NHCOC_6H_5)-C(=O)-NH-CH(COOCH_3)- \quad (XXI)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Бром-α-метокси-α-фенацетиламинопропионовая кислота (XIV)

0,365 *г* (0,001 *мол*) α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовой кислоты смешивали с 2 *мл* абсолютного метанола. Выпавший осадок кислоты (XIV) отфильтровывали, промывали спиртом; т. пл. 125—126° с разложением (осаждением из спирта водой)

Найдено %: C 45,16; H 4,51; Br 25,82; N 4,10
$C_{12}H_{14}O_4NBr$. Вычислено %: C 45,60; H 4,42; Br 25,40; N 4,42

Кислоту (XIV) обрабатывали эфирным раствором диазометана и получали метиловый эфир β-бром-α-метокси-α-фенацетиламинопропионовой кислоты (XV) с т. пл. 104—106°.

Найдено %: N 4,13
$C_{13}H_{16}O_4NBr$. Вычислено %: N 4,24

α, β-Диэтилмеркапто-α-фенацетиламинопропионовая кислота (S-этил-N-фенацетил-α-этилтиоцистеин) (XVI)

0,365 *г* (0,01 *мол*) α,β-дибром-α-фенацетиламино-пропионовой кислоты смешивали с избытком этилмеркаптана и оставляли при комнатной температуре до растворения (3—4 *ч*). Затем избыток этилмеркаптана удаляли в вакууме. Остаток закристаллизовывался при растирании с водой. Получено 0,2 *г* (XVI) с т. пл. 128—130° (из эфира).

Найдено %: C 55.09; H 6,63; N 4,38
$C_{15}H_{21}O_3NS_2$. Вычислено %: C 55,04; H 6,42; N 4,28

β-Хлор-α-фениламино-α-бензоиламинопропионовая кислота (XVII)

К раствору 2,62 *г* (0,01 *мол*) α,β-дихлор-α-бензоиламинопропионовой кислоты в 30 *мл* абсолютного эфира прибавляли постепенно при перемешивании 1,68 *мл* (0,02 *мол*) анилина в 5 *мл* абсолютного эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой. Получено 2,1 *г* анилиновой соли β-хлор-α-фениламино-α-бензоиламинопропионовой кислоты (XVII) с т. пл. 120—121° (из метанола и этилацетата)

Найдено %: N 10,2
$C_{22}H_{22}O_3N_3Cl$. Вычислено %: N 10,2

0,2 *г* анилиновой соли (XVII) растворяли в водном насыщенном растворе $NaHCO_3$. Анилин удаляли экстрагированием эфиром. Остаток подкисляли осторожно на холоду 2*N* HCl. Получили свободную кислоту (XVII) с т. пл. 90° (из эфира); при хранении быстро разлагается.

Найдено %: N 9,15
$C_{16}H_{15}O_3N_2Cl$. Вычислено %: N 8,79

Метиловый эфир β-хлор-α-фениламино-α-бензоиламинопропионовой кислоты (XVIII)

а) 0,41 *г* (0,01 *мол*) анилиновой соли (XVII) смешивали с 5 *мл* абсолютного эфира и обрабатывали избытком эфирного раствора диазометана. Получили эфир (XVIII) с т. пл. 125—126°.

Найдено %: N 8,46
$C_{17}H_{17}O_3N_2Cl$. Вычислено %: N 8,45

б) 0,26 *г* (0,01 *мол*) 2-фенил-4 ацетокси-4-хлорметилоксазолона смешивали с 2,5 *мл* абсолютного метанола, содержавшего каталитическое количество K_2CO_3, и прибавляли 0,1 *мл* анилина. Получено 0,15 *г* метилового эфира β-хлор-α-фениламино-α-бензоиламинопропионовой кислоты с т. пл. 126—128° (из эфира). Смешанная проба с веществом, полученным по способу (а), депрессии температура плавления не дала.

Анилид β-хлор-α-фениламино-α-бензоиламинопропионовой кислоты (XIX)

К 2,67 *г* (0,01 *мол*) и 2-фенил-4-хлорметил-4 ацетоксиоксазолона в 25 *мл* абсолютного метанола прибавляли при перемешивании 2 *мл* анилина. Через некоторое время все переходит в раствор. Выпавший кристаллический осадок (XIX) отфильтровывали. Получено 87% кислоты (XIX) с т. пл. 139—140° (из спирта)

Найдено %: C 67,01; H 5,35; Cl 9,15; N 10,42
$C_{22}H_{20}O_2N_3Cl$. Вычислено %: C 67,09; H 5,08; Cl 9,02; N 10,67

Из маточника выделяли дополнительно 0,3 *г* (XVIII) с т. пл. 125—126°. Смешанная проба температуры плавления с веществом, полученным по способу (а), депрессии не дала.

Метиловый эфир β-хлор-α-пиперидил-α-бензоиламинопропионовой кислоты (XX)



0,53 *г* (0,002 *мол*) 2-фенил-4-ацетокси-4-хлорометилоксазолона смешивали с 2 *мл* абсолютного метанола и обрабатывали раствором метанола (2 *мл*), содержавшим 0,004 *мол* пиперидина. Реакция идет с разогреванием, причем все переходит в раствор. Спирт удаляли в вакууме; остаток растворяли в эфире и извлекали (XX) экстрагированием 25%-ной H_2SO_4. После нейтрализации кислого раствора сухим $NaHCO_3$ получили эфир (XX) с т. пл. 103—104° (из эфира)

Найдено %: C 59,22; H 6,7; Cl 10,72; N 8,37
$C_{16}H_{21}O_3N_2Cl$. Вычислено %: C 59,10; H 6,47; Cl 10,94; N 8,62

0,052 *г* (XX) смешивали с 1 *мл* абсолютного CH_3OH, прибавляли 1 *мл* 2N NaOH в CH_3OH и оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Спирт удаляли в вакууме, остаток растворяли в 2 *мл* воды, подкисляли 2*N* HCl и прибавляли 2,4-динитрофенилгидразин. Получили 0,06 *г* гидразона бензоксипировиноградной кислоты с т. пл. 167°. Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.



6,6-Диметил-1-тиа-2-хлорметил-2-бензоиламино-3-кето-4-аза-5-карбометоксициклогексан (XXI)

В раствор 11,8 *г* (0,04 *мол*) 2-фенил-4-хлорметил-4-ацетоксиоксазолона в 60 *мл* сухого хлороформа вносили 7,2 *г* (0,04 *мол*) метилового эфира диметилцистеина и нагревали при 40—45° в течение 3 *ч*. Затем раствор охлаждали, промывали 1*N* HCl для удаления непрореагировавшего эфира диметилцистеина водой и сушили над сульфатом магния, хлороформ удаляли в вакууме, остаток разбавляли абсолютным эфиром. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, промывали эфиром. Получено 7,1 *г* пептида (XXI) с т. пл. 149°. Из маточника дополнительно было выделено 0,8 *г* (XXI). Общий выход 48%; температура плавления после перекристаллизации из бензола 152—153° (с разложением). Вещество хорошо растворимо в спирте, труднее — в бензоле, в эфире и воде нерастворимо.

Найдено %: C 52,08; H 5,16; N 7,55
$C_{16}H_{19}O_4N_2SCl$. Вычислено %: C 51,82; H 5,12; N 7,56

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в α,β-дигалоидо-α-ациламинокарбоновых кислотах атом галоида в α-положении легко обменивается с аминами, меркаптанами с образованием α-ациламинокарбоновых кислот, несущих в α-положении новый заместитель.

2. Показан переход от α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот к производным α-алкокси-или α-алктиоцистеина.

3. Различные производные тех же кислот получены действием аминов и спиртов на 2-фенил-4-ацетокси-4-хлорметилоксазолон.

4. Ацилированием 2-фенил-4-ацетокси-4-хлорметилоксазолоном α-амино-β-меркапто-β,β-диметилпропионовой кислоты был получен пептид, являющийся производным α-ациламино-α-замещенных карбоновых кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Henry, The Plant Alkaloids, London, 1949, стр. 517.
2. A. Glenn, Quart. reviews 8, 192 (1954).
3. W. Jacobs, L. Craig, J. Biol. Chem. **122**, 419 (1937—1938); D. Wooley, J. Biol. Chem. **176**, 1291 (1948).
4. M. Bergmann, K. Grafe, Z. Physiol. Chem. **187**, 183 (1930).
5. M. Bergmann, K. Grafe, Z. Physiol. Chem. **187**, 187 (1930).
6. а) C. Bötinger, Ber **14**, 1599 (1881); б) J. Greenstein, C. Carter, J. Nat. Cancer. Inst. **7**, 57 (1946); в) J. Gonçalves, J. Greenstein, Archiv Biochem. **16**, 1 (1948); г) V. Price и др., Archiv Biochem. **17**, 51 (1948); д) J. Greenstein и др., Archiv Biochem. **28**, 441 (1950); е) M. Brenner, K. Röfenacht, Helv. **36**, 1832 (1953).
7. M. Brenner, K. Grafe, Z. Physiol. Chem. **187**, 196 (1930); B. Nicoleff, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1073 (1935);
8. W. Shive, G. Shive, J. Am. Chem. Soc. **68**, 117 (1946).
9. R. Herbst, J. Am. chem. Soc. **61**, 483 (1939).
10. D. Shemin, R. Herbst, J. Am. chem. Soc. **60**, N 8, 1954 (1938).
11. D. Woolley, J. Biol. Chem. **176**, N 3, 1299 (1948).
12. O. Süs, Ann. **568**, 129 (1950).
13. Е. Чаман и М. М. Шемякин, ЖОХ **25**, 1360 (1955).
14. О. В. Кильдишева, Л. П. Растейкенс и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 260.
15. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 271.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

И. Л. КНУНЯНЦ, Е. Я. ПЕРВОВА и В. В. ТЮЛЕНЕВА

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 5. РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОИДОВ

Присоединение галоидов к перфторолефинам происходит обычно в условиях свободно радикальных реакций. Повидимому, поэтому реакции сопряженного присоединения, несомненно ионной природы, по отношению к этим веществам до сих пор осуществлены не были. Однако казалось естественным, что в определенных условиях, обеспечивающих сильную ионизацию молекулы галоида с увеличением нуклеофильности аниона галоида, подобного рода реакции могут иметь место. Действительно оказалось, что многие полифторолефины легко присоединяют бром в растворе ледяной уксусной кислоты. При пропускании же полифторолефинов в раствор брома и ацетата ртути (или сульфата ртути) в ледяной уксусной кислоте образуются полифторбромацетоксипарафины; в частности, трифторэтилен, винилиденфторид и некоторые другие образуют при этом сложные эфиры α,α-дифторзамещенных спиртов типа $R{-}C({=}O){-}OCF_2R'$. В литературе описан лишь один представитель этого типа соединений— перфторбутиролактон [1] $CF_2{-}CF_2{-}CF_2$ (с мостиком $O{-}CO$), чрезвычайно реакционноспособное соединение, которое при температуре $\sim 0°$ реагирует с водой, аммиаком, спиртом и меркаптаном с образованием производных типа

$$X-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CF_2-CF_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-X \quad (X = OH,\ OC_2H_5,\ NH_2,\ SC_2H_5).$$

Наши предварительные исследования показали, что 1,1,1-трифторпропилен, трифторэтилен и винилиденфторид легко присоединяют бром в растворе ледяной уксусной кислоты с образованием соответствующих дибромидов; наряду с этим в случае трифторэтилена и 1,1-дифторэтилена образуются бромацетоксипроизводные. Легкость бромирования фторолефинов в растворе ледяной уксусной кислоты может быть объяснена повышенной поляризацией молекулы брома в полярном растворителе с образованием комплексов Br_3^- и $Br_2\,CH_3COO^-$, осуществляющих анионоидную атаку истощенной π-связи фторолефинов.

При бромировании фторолефинов в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии ацетата или сульфата ртути реакция идет только в сторону образования бромацетоксипроизводных фторолефинов; очевидно, вследствие предпочтительного образования комплекса $Br_2CH_3COO^-$:

$$Br_2CH_3COO^- \ldots > \begin{matrix} CF_2 \\ \| \\ CFH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CF_2OCOCH_3 \\ | \\ {}^{\ominus}CFH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CF_2OCOCH_3 \\ | \\ {}^{\ominus}CFH \end{matrix} + Br^+ \ldots Br^- \to \begin{matrix} CF_2OCOCH_3 \\ | \\ CFHBr \end{matrix} + Br^-$$

$$Hg^{++} + 2Br^- \to HgBr_2.$$

Получение в этих условиях только ацетатов, при полном отсутствии дибромидов, вызывало сомнения в правильности приведенного механиз-

ма. Естественным является вопрос о том, что первой ступенью реакции могло бы явиться образование ртутноорганического производного фторолефина, последующее разложение которого бромом приводит к бромацетоксипроизводному. С целью проверки было исследовано отношение тех же олефинов к растворам ацетатов ртути в уксусной кислоте, спирте и воде. В этих условиях присоединить ацетат ртути к 1,1,1-трифторпропилену, трифторэтилену не удалось. Положительные результаты получены только в реакции ацетата ртути с фтористым винилиденом. Продукты присоединения ацетата ртути к фтористому винилидену оказались чрезвычайно неустойчивыми соединениями, легко превращающимися в производные меркуруксусной кислоты.

При пропускании фтористого винилидена в раствор ацетата ртути в ледяной уксусной кислоте происходит быстрое поглощение газа и вскоре начинается выделение фтористого водорода — результатом реакции является ацетмеркуруксусная кислота. Образование меркуруксусной кислоты свидетельствует о крайне легком гидролизе атомов фтора, находящихся в β-положении к остатку ртути.

$$CF_2{=}CH_2 + Hg(CH_3COO)_2 \xrightarrow{CH_3COOH} \left[CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}\underset{\underset{F}{|}}{\overset{\overset{F}{|}}{C}}{-}CH_2{-}Hg{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \right] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\left[CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}CO{-}CH_2{-}Hg{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \right] \xrightarrow{H_2O} CH_3C\begin{smallmatrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{smallmatrix} + HOOC{-}CH_2{-}Hg{-}OCOCH_3$$

При пропускании винилиденфторида в раствор ацетата ртути в абсолютном этаноле получается этиловый эфир ацетмеркуруксусной кислоты. Последний образуется в результате гидролиза 1,1,1-дифторацетокси-2-меркурацетатэтана, получающегося в сопряженной реакции присоединения к винилиденфториду этоксила и остатка ацетата ртути:

$$CF_2 = CH_2 + C_2H_5OH + Hg(CH_3COO)_2 \rightarrow [C_2H_5O - CF_2 - CH_2 - HgOCOCH_3] + CH_3COOH$$

$$\downarrow H_2O$$

$$C_2H_5O - CO - CH_2 - HgOCOCH_3$$

Отрицательные результаты, полученные в реакции присоединения ацетата ртути к 1,1,1-трифторпропилену и трифторэтилену, отвергают предположение об образовании в качестве промежуточного продукта меркурпроизводных и говорят в пользу приведенного выше механизма сопряженного присоединения брома к фторолефинам.

Все полученные бромацетоксипроизводные хорошо растворяются в органических растворителях и не растворяются в воде; физические их константы и анализы приведены в таблице. 1, 1, 1-трифтор-2-бром-3-ацетоксипропан представляет собой бесцветную устойчивую жидкость с приятным запахом, характерным для сложных эфиров. 1, 1, 1-Дифторацетокси-2-бромэтан и 1, 1, 1-дифторацетокси-2,2-фторбромэтан представляют собой бесцветные, малоустойчивые жидкости с резким, характерным для ангидридов запахом, раздражающим слизистые оболочки; при хранении в стеклянной посуде они постепенно разлагаются; в парафинированной посуде могут храниться в течение нескольких месяцев без изменения.

Несмотря на отсутствие сомнений в строении полученных бромацетоксипроизводных, структура которых определяется ярко выраженной полярностью исходных веществ, все же требовалось подтверждение их строения экспериментом.

Гидролиз явился методом доказательства строения 1,1,1-дифторацетокси-2-бромэтана и 1,1,1-дифторацетокси-2,2-фторбромэтана; продук-

Таблица

№ по пор.	Фторолефины	Бромацетоксипроизводные фторолефинов	Выход в %	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ									
							найдено					вычислено				
							MR	C в %	H в %	Br в %	F в %	*MR*	C в %	H в %	Br в %	F в %
1	$CF_3CH{=}CH_2$	$CF_3CH(Br)CH_2OCOCH_3$	78	149	1,3980	1,6352	34,70	25,05	2,57	34,50	23,4	34,68	25,53	2,55	34,04	24,25
2	$CF_2{=}CFH$	$CF_2(OCOCH_3){-}CFHBr$	56	46 (30)	1,3820	1,70	30,25	21,98	1,82	36,05	25,11	30,21	21,72	1,81	36,2[illegible]	25,79
3	$CF_2{=}CH_2$	$CF_2(OCOCH_3){-}CH_2Br$	50	41 (20)	1,4030	1,6752	30,13	23,93	2,68	38,96	—	30,09	23,64	2,46	39,40	18,71

тами гидролиза их соответственно явились бромуксусная и бромфторуксусная кислоты.

$$\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{CHBr}} - CF_2 - OCOCH_3 \xrightarrow{H_2O} \underset{\displaystyle R}{\overset{|}{CHBrCOOH}} + 2HF + CH_3COOH$$

$$R = H,\ F$$

Образование 4 *мол* кислоты в обеих случаях подтверждалось титрованием щелочью (расходуется 3,9 *мол* едкого кали).

При кипячении 1, 1, 1-дифторацетокси-2,2-бромфторэтана с водной щелочью получена с выходом 80% глиоксиловая кислота, выделенная в виде 2,4-динитрофенилгидразона; последняя образуется в результате дальнейшего гидролиза фторбромуксусной кислоты:

$$CFBrH - CF_2 - OCOCH_3 \xrightarrow{H_2O} [CHFBrCOOH] \xrightarrow{H_2O} [HOCFHCOF] \xrightarrow{-HF} HOC\cdot COOH$$

Аналогичное превращение солей бромфторуксусной кислоты известно [2].

1, 1, 1-Дифторацетокси-2-бромэтан при комнатной температуре не реагирует с абсолютным этанолом, но при непродолжительном нагревании происходит алкоголиз с образованием этилацетата, этилбромацетата и фтористого водорода.

$$CH_2Br - CF_2 - OCOCH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} [CH_2Br - CF_2OH] + CH_3COOC_2H_5$$

$$[CH_2Br - CF_2OH] \xrightarrow{-HF} [CH_2Br - COF] \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_2BrCOOC_2H_5$$

Таким образом, полученные бромацетоксипроизводные фторолефинов носят характер смешанных ангидридов.

Помимо реакций сопряженного присоединения брома в уксусной кислоте осуществлено также присоединение брома в воде к 1, 1, 1-трифторпропилену и трифторэтилену. Из последнего в присутствии ацетата ртути образуется бромфторуксусная кислота.

$$CF_2 = CHF + Br_2 + H_2O \xrightarrow{Hg(OAc)_2} [CFBrH - CF_2OH] \xrightarrow{-HF} [CFBrHCOF] \rightarrow$$

$$\rightarrow CFBrHCOOH$$

Этот метод проще известного в литературе [2] и может явиться общим методом получения α-галоидфторкарбоновых кислот. 1, 1, 1-Трифторпропилен в этих условиях образует бромгидрин, 1, 1, 1-трифтор-2-бромпропанол-3 с т. кип. 127°*

$$CF_3CH = CH_2 + Br_2 + H_2O \xrightarrow{Hg(OAc)_2} CF_3CHBrCH_2OH$$

α-Нафтилуретан полученного бромгидрина имеет т. пл. 88°.

Разработка удобного метода синтеза 1, 1, 1-трифтор-2-бромпропанола-3 и 1, 1, 1-трифтор-2-бром-4-ацетоксипропана дала возможность синтезировать простым путем окись 1, 1, 1-трифторпропилена, ранее полученную из трифторацетона [4]

$$CF_3CHBrCH_2OCOCH_3 \xrightarrow{NaOH} CF_3 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH_2}$$

$$CF_3CHBrCH_2OH \xrightarrow{NaOH} CF_3 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH_2}$$

* В 1955 г. опубликован патент, в котором описано образование 1,1 1-трифтор-2-бромпропанола-3 присоединением бромноватистой кислоты к 1, 1, 1-трифторпропилену [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромирование 1,1,1-трифторпропилена в уксусной кислоте

В раствор 8 *г* брома в 25 *мл* ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре и энергичном перемешивании пропускали 1, 1, 1-трифторпропилен до обесцвечивания раствора (1,25 *л*). Реакция идет с выделением тепла. Реакционный раствор разбавляли равным количеством воды. Органический слой отделяли, промывали водой, содой и опять водой. Сушили хлористым кальцием. Выход сырого 1, 1, 1-трифтор-2,3-дибромпропана 10,3 *г* (82%); т. кип. 114°; n_D^{20} 1,4300. Литературные данные: т. кип. 115°; n_D^{25} 1,4286

Бромирование 1,1-дифторэтилена в уксусной кислоте

По методике, описанной ранее для бромирования 1, 1, 1-трифторпропилен из 0,75 *л* 1,1-дифторэтилена, получили 3 *г* (43%) 1,1, 1-дифторбром-2-бромэтана с т. кип. 94; n_D^{25} 1,4430 (литературные данные: т. кип. 93°; n_D^{20} 1,4456) и незначительное количество 1,1,1-дифторацетокси-2-бромэтана с т. кип. 60° (60 *мм*); n_D^{25} 1,4080.

Бромирование 1,1,2-трифторэтилена в уксусной кислоте

Аналогичным образом из 1,5 *л* 1,1,2-трифторэтилена получили 5 *г* (50%) 1, 1, 1-дифторбром-2,2-фторбромэтана с т. кип. 72—73°; n_D^{20} 1,410 (литературные данные: т. кип. 76°; n_D^{24} 1,4191) и незначительное количество 1,1,1-дифторацетокси-2,-фторбромэтана с т. кип. 46° (35 *мм*); n_D^{25} 1,3880.

Общая методика приготовления бромацетоксипроизводных фторолефинов

В трехгорлую колбу загружали 50 *мл* ледяной уксусной кислоты, 20 *г* ацетата ртути (или сульфата рутути) и при охлаждении ледяной водой при энергичном перемешивании одновременно прикапывали 16 *г* брома и пропускали фторслефин до обесцвечивания раствора. Осадок бромной ртути отфильтровывали, промывали водой и эфиром. Фильтрат разбавляли 100 *мл* ледяной воды, органический слой отделяли. Кислый водный маточник частично нейтрализовали крепким раствором щелочи и экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку объединяли с органическим слоем, промывали водой, содой и опять водой, сушили сульфатом магния. Эфир удаляли и остаток перегоняли в вакууме. Все операции для трифтор-и дифторэтилена необходимо проводить в один день, иначе выход сильно снижается. Физические константы и анализы полученных бромацетоксипроизводных фторолефинов приведены в таблице.

Реакция 1,1-дифторэтилена с ацетатом ртути в ледяной уксусной кислоте

В трехгорлую колбу помещали 25 *мл* ледяной уксусной кислоты и 10 *г* ацетата ртути и при энергичном перемешивании, при комнатной температуре, пропускали 2,5 *л* фтористого винилидена. Весь ацетат ртути растворялся. Реакция на ион ртути с щелочью была отрицательная. При охлаждении раствора выпадал новый осадок. Осадок отфильтровывали, маточник упаривали досуха. Выход ацетмеркуруксусной кислоты количественный. Из ацетмеркуруксусной кислоты обычным образом получили броммеркуруксусную кислоту с т. пл. 197° (Литературные данные: т. пл. 198°).

Найдено %: C 6,43; H 0,86
$C_2H_3O_2HgBr$. Вычислено %: C 7,07; H 0,88

Реакция 1,1-дифторэтилена с ацетатом ртути в абсолютном метаноле

Аналогичным образом из фтористого винилидена и ацетата ртути в абсолютном метаноле получили с количественным выходом метиловый эфир ацетмеркуруксусной кислоты с т. пл. 134° (из водного спирта). Температура плавления метилового эфира хлормеркуруксусной кислоты 88° (из водного спирта)

Найдено %: C 11,68; H 1,69; Cl 12,33
$C_3H_5O_2HgCl$. Вычислено %: C 11,67; H 1,62; Cl 11,82

Гидролиз 1,1,1-дифторацетокси-2-бромэтана

4 *г* 1,1,1-дифторацетокси-2-бромэтана взбалтывали на качалке с водным раствором едкого натра в течение 3 *ч*. Щелочной раствор после экстракции эфиром подкисляли 2 *N* H_2SO_4, насыщали поваренной солью, экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку сушили, эфир отгоняли. Остаток перегоняли в вакууме. Получили уксусную и бромуксусную кислоту с т. кип. 117° (15 *мм*) т. пл. 49.

Вычислен эквивалент нейтрализации для $C_2H_3BrO_2$ 139
Найден эквивалент нейтрализации для $C_2H_3BrO_2$ 140,3

Гидролиз 1,1,1-дифторацетокси-2,2-фторбромэтана

3 *г* 1,1,1-дифторацетокси-2,2-фторбромэтана кипятили с водным раствором едкого натра в течение 30 *мин*. Образовавшийся осадок отфильтровывали. Фильтрат подкисляли до кислой реакции и приливали 2%-ный солянокислый раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Выход гидразона 2 *г* (80%). Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона глиоксиловой кислоты после перекристаллизации из воды 190° (разложением)

Найдено %: C 38,42; H 2,33; N 22,55
$C_8H_6O_6N_4$. Вычислено %: C 37,80; H 2,36; N 22,09

Реакция 1,1,1-дифторацетокси-2-бромэтана с этанолом

10 *г* 1,1,1-дифторацетокси-2-бромэтана растворяли в 7 *мл* абсолютного этанола и кипятили 30 *мин* с обратным холодильником. Осадок отфильтровывали. Маточник разбавляли эфиром и промывали водой, бикарбонатом и опять водой. Сушили и отгоняли эфир. Остаток перегоняли с дефлегматором. Получили 1,8 *г* этилацетата и 5,2 *г* этилового эфира бромуксусной кислоты с т. кип. 155°; n_D^{20} 1,4520. Литературные данные: т. кип. 159°; n_D^{13} 1,4542.

Синтез бромфторуксусной кислоты

В трехгорлую колбу загружали 50 *мл* воды и 20 *г* ацетата ртути. При перемешивании, при комнатной температуре, одновременно прикапывали 16 *г* брома и пропускали 2,5 *л* трифторэтилена. Осадок бромной ртути отфильтровывали. После высаливания поваренной солью раствор экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния. Эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получено 4,6 *г* фторбромуксусной кислоты с т. кип. 103° (20 *мм*) (30%)

Вычислен эквивалент нейтрализации для $C_2H_2O_2FBr$ 157
Найден эквивалент нейтрализации для $C_2H_2O_2FBr$ 154

Получение 1,1,1-трифтор-2-бромпропанола-3

Аналогичным образом из 30 *мл* воды, 8 *г* брома, 10 *г* ацетата ртути и 1 *л* 1,1,1-трифторпропилена получили 4,5 *г* (62%) 1, 1, 1-трифтор-2-

бромпропанола-3 с т. кип. 34° (12 *мм*) или с т. кип. 126—127° (760 *мм*), n_D^{20} 1,4029

Найдено %: C 18,66; H 2,43; Br 41,27
$C_3H_4OF_3Br$. Вычислено %: C 18,67; H 2,09; Br 41,41

α-Нафтилуретан был получен при помощи сухого пиридина в качестве катализатора. Температура плавления уретана 87—88° (температура плавления для α-нафтилуретана 1, 1, 1-трифтор-3-бром-пропанола-2 134°) [4].

Найдено %: C 46,87; H 3,12; N 3,88
$C_{14}H_{11}F_3Br_2NO_2$. Вычислено %: C 46,43; H 3,06; N 3,87

Получение окиси 1,1,1-трифторпропилена

а) Из 1,1,1-трифтор-2-бром-3-ацетоксипропана. В трехгорлую колбу с мешалкой помещали 25 *мл* 57%-ного водного раствора едкого натра и при температуре 100° прибавляли 10 *г* 1,1,1-трифтор-2-бром-3-ацетоксипропан. Окись из реакционной смеси собирали в приемнике, охлаждаемом холодильной смесью. Получено 3 *г* (50%) водной окиси. Воду удаляли вымораживанием. После разгонки с дефлегматором получали бесцветную жидкость с очень приятным, ароматным запахом с т. кип. 37—40°; n_D^{20} 1,3050; d_4^{20} 1,382; найдено MR 15,41; вычислено MR 15,97. Литературные данные [4]: т. кип. 39° (748 *мм*); n_D^{20} 1,2997.

б) Из 1,1,1-трифтор-2-бромпропанола-3. Аналогичным образом из 6,7 *г* 1,1,1-трифтор-2-бромпропанола-3 получили 0,9 *г* окиси трифторпропилена (26%).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что 1,1,1-трифторпропилен, трифторэтилен и 1,1,-дифторэтилен легко бромируются в ледяной уксусной кислоте.
2. Впервые вовлечены в реакцию сопряженного присоединения фторолефины. В результате действия на ряд фторолефинов брома в растворе ледяной уксусной кислоты получен ряд ацетатов α,α-дифтор-β-бромзамещенных алкоголей.
3. Показано, что этот новый тип соединений носит характер смешанных ангидридов кислот.
4. Реакцией сопряженного присоединения брома в воде получен бромгидрин трифторпропилена, который превращен в трифторметилэтиленоксид.
5. В результате сопряженного присоединения брома в воде к трифторэтилену образуется бромфторуксусная кислота.
6. Осуществлено присоединение ацетата ртути к фтористому винилидену в уксусной кислоте и в спирте с образованием неустойчивых 1,1,1-дифторацетоксиэтилмеркурийацетата и 1,1,1-дифторалкоксиэтилмеркурийацетата, легко превращающихся в галоидмеркуруксусную кислоту и ее эфиры.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hauptschein, C. Stokes, A. Grosse, J. Am. Chem. Soc. 74, № 8, 1974 (1952).
2. R. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1952, 4260.
3. J. Dickey, E. Towne, Ам. пат. 2700686 (1955).
4. E. McBee, T. Burton, J. Am. chem. Soc. 74, № 2, 3022 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

О. В. КИЛЬДИШЕВА, Н. П. ГАМБАРЯН, М. М. ПОЛОНСКАЯ
и И. Л. КНУНЯНЦ

К ВОПРОСУ О ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИИ α-АЦИЛАМИНО-β-ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Известно, что β-галоидокислоты легко превращаются в β-лактоны. Так, например, натриевая соль β-броммасляной кислоты при 40—45° наряду с незначительным количеством пропилена образует β-лактон с выходом 60—70% [1]. Соли α-метил и α-этил-β-броммасляных кислот уже при комнатной температуре образуют соответствующие лактоны, олефины и углекислоту [2]. Относительно механизма образования олефинов в этих и аналогичных случаях существует два представления. Эрленмейер [3] считал, что олефин образуется в результате разложения промежуточно получающегося β-лактона. Хотя разложение β-лактонов на олефин и углекислоту и является характерным их свойством [4], однако обычно оно происходит в более жестких условиях; в тех же условиях, при которых имеет место образование олефинов, β-лактоны обычно гидролизуются в β-оксикислоты. Поэтому Кристол и Норрис [5] и, независимо от них, Гровенштейн и Ли [6] предложили в 1953 г. иной механизм образования олефинов из β-галоидокислот; изучая механизм разложения солей α, β-дибромгидрокоричных кислот в водных и спиртовых растворах, они пришли к заключению, что декарбоксилирование α, β-дибромгидрокоричных кислот сопровождается одновременным удалением брома в виде аниона.

Относительно декарбоксилирования α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот в литературе нет никаких данных. Исследование показало, что α, β-дихлор-α-бензоиламиноизовалериановая кислота (I), так же как α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты [7], при действии воды при комнатной температуре легко превращается в α-окси-α-бензоиламино-β-хлоризовалериановую кислоту (II). Дальнейшие превращения этой кислоты под действием водного раствора бикарбоната могли происходить по двум конкурирующим направлениям: с образованием пятичленной системы оксазолина (III) или четырехчленной системы β-лактона (IV):

$$1)\quad (CH_3)_2C(Cl)-C(OH)(COOH)-N{=}C(OH)-C_6H_5\ \text{(II)}\ \xrightarrow{-HCl}\ (CH_3)_2\underset{|}{C}-O-C(C_6H_5){=}N-\underset{|}{C}(OH)(COOH)\ \text{(III)}$$

$$2)\quad (CH_3)_2\overset{\delta+}{C}\cdots\overset{-}{O}H + Cl' ;\ HO-C(NHCOC_6H_5)-C{=}O\ \text{(II)}\ \xrightarrow{-HCl}\ \left[(CH_3)_2\underset{|}{C}-O-CO-\underset{|}{C}(OH)(NHCOC_6H_5)\ \text{(IV)}\ \xrightarrow{-CO_2}\ (CH_3)_2C{=}C(OH)-NHCOC_6H_5\right]\ \rightleftarrows\ (CH_3)_2CH-CO-NHCOC_6H_5\ \text{(V)}$$

β-Галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовые кислоты реагируют с водным раствором бикарбоната по схеме (1) с образованием оксазолинов, которые в условиях опыта гидролизуются до ацилоксипировиноградных кислот [8]. Совершенно иначе ведет себя α-окси-α-бензоиламино-β-хлоризовалериановая кислота, которая очень легко декарбоксилируется уже при комнатной температуре, образуя с выходом 80 % изобутирилбензимид (V). Повидимому, в этом случае благодаря присутствию при β-углеродном атоме двух метильных групп реакция дегидрогалоидирования идет по схеме (2) с образованием β-лактона (IV), дальнейшее разложение которого приводит к изобутирилбензимиду. Легкость распада лактонов такого типа подтверждается недавно опубликованной работой Грешама с сотрудниками [9], в которой было показано, что изовалеролактон очень нестоек и при комнатной температуре разлагается в водном растворе на изобутилен и углекислоту. При нагревании с уксусным ангидридом или при кетенировании α, β-дихлор- и β-хлор-α-окси-α-бензоиламиноизовалериановые кислоты реагируют подобно их десдиметильным аналогам [10] с образованием 2-фенил-4-ацетокси-4-(2-хлоризопропил)оксазолона (VI)

$$\underset{COOH}{Cl-\overset{(CH_3)_2C-Cl}{C}-NHCOC_6H_5} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \left[CH_3\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-\underset{CO-O-COCH_3}{\overset{(CH_3)_2C-Cl}{C}}-NHCOC_6H_5 \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-\overset{(CH_3)_2C-Cl}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix} N=C-C_6H_5 \\ CO-O \end{matrix} \qquad (VI)$$

То, что замена хлора на ацетоксигруппу предшествует замыканию оксазолонового цикла, подтверждается тем, что при нагревании 2-фенил-4-хлор-4(2-хлоризопропил)оксазолона (VII) с эквимолекулярным количеством уксусной кислоты в присутствии уксусного ангидрида такого обмена не происходит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α, β-Дихлор-α-бензоиламиноизовалериановая кислота (I)

11 *г* (0,05 *мол*) α-бензоиламино-β, β-диметилакриловой кислоты обрабатывали избытком хлора в растворе четыреххлористого углерода (7,1 *г* хлора в 71 *мл* CCl_4). Реакция хлорирования идет с разогреванием. Через день осадок отфильтровывали, промывали четыреххлористым углеродом и сушили. Получено 13,4 *г* (93 %) α, β-дихлор-α-бензоиламиноизовалериановой кислоты в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 104° (с разложением). При стоянии на воздухе они разлагаются на бензамид, HCl, изомасляную

кислоту и карбонильное соединение невыясненного состава

Найдено %: Cl 23,3
$C_{12}H_{13}NO_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 24,5

α-Окси-α-бензоиламино-β-хлоризовалериановая кислота (II)

7,5 *г* (0,026 *мол*) α, β-дихлор-α-бензоиламиноизовалериановой кислоты обрабатывали 30 *мл* воды. Через некоторое время дихлоркислота превращалась в вязкую, густую массу, которая при растирании закристаллизовывалась. Через два часа осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получено 5,1 *г* (73%) α-окси-α-бензоиламино-β-хлоризовалериановой кислоты с т. пл. 70—75° (с разложением). Кислота (II) очень хорошо растворима в спиртах, ацетоне, этилацетате, хлороформе и эфире; не растворима в петролейном эфире. α-Окси-α-бензоиламино-β-хлоризовалериановая кислота устойчивее α, β-дихлор-α-бензоиламиноизовалериановой кислоты, но при продолжительном стоянии на воздухе разлагается на те же соединения

Найдено %: Cl 13,0
$C_{12}H_{14}NO_4Cl$. Вычислено %: Cl 13,1

2-фенил-4-ацетокси-4-(2-хлоризопропил) оксазолон (VI)

а) Смесь 5,8 *г* (0,02 *мол*) вещества (1), 50 *мл* уксусного ангидрида и 25 *мл* четыреххлористого углерода нагревали в вакууме при 70—80°. Кристаллический осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством абсолютного спирта. Получено 3,8 *г* (65%) (IV) с т. пл. 95° (из абсолютного спирта). Вещество (IV) очень хорошо растворяется в эфире, хлороформе, ацетоне и диоксане, кристаллизуется из этилового спирта и уксусного ангидрида

Найдено %: C 57,12; H 5,00; N 4,77; Cl 11,85
$C_{14}H_{14}NO_4Cl$. Вычислено %: C 57,0; H 4,75; N 4,75; Cl 12,00

2-Фенил-4-ацетокси-4(2-хлоризопропил) оксазолон почти не изменяется при продолжительном нагревании с уксусным ангидридом и ледяной уксусной кислотой и при нагревании с метиловым спиртом в присутствии каталитического количества поташа; однако в присутствии эквимолекулярного количества поташа (VI) уже при комнатной температуре моментально разлагается на уксусную кислоту, бензамид и карбонильное соединение невыясненного состава. В открытом виде вещество (VI) можно хранить в течение нескольких месяцев, однако в запаянной ампуле оно разлагается.

б) 1,45 *г* (0,005 *мол*) вещества (I) суспендировали в 20 *мл* абсолютного бензола и пропускали кетен до полного растворения. Затем раствор упаривали при комнатной температуре в вакууме и выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получено 0,4 *г* (29%) белых кристаллов с т. пл. 94—95°, идентичных (VI). Из фильтрата после обработки бикарбонатом были выделены кристаллы, плавящиеся при 155°, идентичные изобутирилбензамиду (см. ниже)

в) Смесь 2,4 *г* (0,0088 *мол*) вещества (II), 25 *мл* уксусного ангидрида и 20 *мл* четыреххлористого углерода нагревали в вакууме при 70—80°. Кристаллический осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством абсолютного спирта. Получено 0,95 *г* (40%) белых кристаллов, плавящихся при 95°, идентичных (VI).

2-Фенил-4-хлор-4-(2-хлоризопропил)оксазолон (VII)

2,9 *г* (0,01 *мол*) α,β-дихлор-α-бензоиламиноизовалериановой кислоты нагревали 2 часа с 2,1 *г* (0,01 *мол*) пятихлористого фосфора в 20 *мл* абсолютного бензола, затем выпаривали досуха в вакууме и остаток перекристаллизовывали из петролейного эфира. Получено 2 *г* (72%) вещества (VII) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 60—64° (с разложением). Вещество

(VII) очень хорошо растворимо в обычных органических растворителях; разлагается после нескольких часов стояния на воздухе

Найдено %: Cl 25,25
$C_{12}H_{11}NO_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 26,10

Смесь 0,55 *г* (0,002 *мол*) 2-фенил-4-хлор-4-(2-хлоризопропил)оксазолона, 0,12 *г* (0,002 *мол*) ледяной уксусной кислоты и 5 *мл* уксусного ангидрида в 5 *мл* CCl_4 нагревали при 70—80° в вакууме, отгоняя растворитель. Остаток перекристаллизовывали из петролейного эфира. Получено 0,5 *г* кристаллов, плавящихся при 60—64°. Смешанная проба с веществом (VII) не дает депрессии температуры плавления.

Изобутирилбензимид (V)

а) 2,9 *г* (0,01 *мол*) вещества (I) обрабатывали при комнатной температуре раствором 0,85 *г* (0,01 *мол*) бикарбоната * в 10 *мл* воды. Сначала почти все перешло в раствор, затем постепенно начали выпадать кристаллы. Выделение углекислоты продолжалось до следующего дня. Через два дня выпавший осадок отфильтровывали. Получено 0,46 *г* (77%) белоснежных кристаллов, плавящихся при 155° (из абсолютного спирта). Изобутирилбензими- хорошо растворим в щелочах и при осторожном подкислении вновь выпадает в неизменном виде

Найдено %: C 68,95; H 6,98; N 7,57
$C_{11}H_{13}NO_2$. Вычислено %: C 69,20; H 6,80; N 7,35

0,95 *г* (0,005 *мол*) изобутирилбензимида кипятили 30 *мин* с раствором 1 *г* едкого кали в 10 *мл* воды, затем нейтрализовали серной кислотой и выпавший осадок отфильтровывали. Получено 0,19 *г* (80%) кристаллов, плавящихся после перекристаллизации из воды при 121°. Смешанная проба с бензойной кислотой не дает депрессии температуры плавления. Из фильтрата отгоняли с водяным паром летучую кислоту. Отогналось 0,0047 *мол* (93%) кислоты. Раствор кислоты нейтрализовали едким натром и выпарили; оставшуюся соль обработали тионилхлоридом и анилином. Получены светлые кристаллы с т. пл. 104° (из водного спирта). Смешанная проба с анилидом изомасляной кислоты плавится при той же температуре.

б) 1,37 *г* (0,005 *мол*) вещества (II) обрабатывали раствором 0,42 *г* (0,005 *мол*) бикарбоната в 5 *мл* воды. Через два дня отфильтровывали 0,75 *г* (81%) изобутирилбензимида с т. пл. 155°.

в) 1,37 *г* (0,005 *мол*) вещества (II) обрабатывали 10 *мл* воды. Через 10 дней отфильтровывали 0,82 *г* (86%) изобутирилбензимида, плавящегося при 155°. Смешанная проба с образцом, полученным из опыта (а), не дает депрессии температуры плавления.

г) 1,37 *г* (0,005 *мол*) вещества (VII) оставляли на день на воздухе. Полученное масло обрабатывали раствором бикарбоната. Через два дня отфильтровывали 0,67 *г* (70%) кристаллов, плавящихся при 155°, идентичных изобутирилбензимиду.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что α-окси-α-бензоиламино-β-хлоризовалериановая кислота легко декарбоксилируется с образованием изобутирилбензимида.
2. Впервые получены 2-фенил-4-хлор и 2-фенил-4-ацетокси-4-(2-хлоризопропил) оксазолоны.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16. VI. 1955

* В присутствии большого количества бикарбоната реакция идет быстрее, однако выход изобутирилбензимида не увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Johansson, Ber. 48, 1263 (1915).
2. H. Johansson, S. Hagman, Ber. 55, 647 (1922).
3. E. Erlenmeyer, Ber. 13, 305 (1880).
4. G. Transnitz, Ber. 17, 595 (1884).
5. S. Cristol, W. Norris, J. Am. Chem. Soc. 75, 634 (1953).
6. E. Gravenstein, D. Lee, J. Am. Chem. Soc. 75, 2639 (1953).
7. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 271.
8. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 282.
9. P. Gresham, J. Jansen, F. Shaver, W. Beears, J. Am. Chem. Soc. 76, 486 (1954).
10. О. В. Кильдишева, Л. П. Растейкене и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 260.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

В. М. БЕЛИКОВ

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ*

В нашем предыдущем сообщении [1] было показано, что нитроуксусный эфир в определенных условиях конденсируется с алифатическими альдегидами, причем образуются эфиры α-нитро-β-оксикарбоновых кислот. Кроме того, было проведено цианэтилирование нитроуксусного эфира и выделены моно- и дицианэтильное производные. Последнее было превращено в соответствующий трикарбоновый эфир. В настоящей работе мы более подробно исследовали превращения, которым могут быть подвергнуты продукты конденсации нитроуксусного эфира, а также распространили упомянутые реакции конденсации на β-нитропропионовый и γ-нитромасляный эфиры.

Как нами было ранее найдено, α-нитро-β-оксимасляный эфир, получающийся при конденсации нитроуксусного эфира с ацетальдегидом, кипит в довольно широких пределах. Было высказано предположение, что в данном случае получаются две диастереоизомерные формы этого продукта. Надеясь разделить изомеры, мы подвергли полученный продукт перегонке в вакууме на колонке, имеющей в качестве насадки спиральки из обожженного нихрома. При этом были получены две фракции, первая из которых оказалась продуктом дегидратации исходного оксинитроэфира — α-нитрокротоновым эфиром, а вторая представляла собой нитрооксимасляный эфир

$$\underset{\displaystyle\ \ \ \ \ \ HO\ \ NO_2}{CH_3CHCHCOOC_2H_5} \rightarrow \underset{\displaystyle\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ NO_2}{CH_3CH = CCOOC_2H_5}.$$

Такая частичная дегидратация оксинитроэфира все же оставляет открытым вопрос о наличии в получаемом продукте двух диастереоизомерных форм. В пользу этого предположения говорит тот факт, что получающийся путем обычных перегонок продукт имеет колеблющиеся показатели преломления и плотности, но постоянные молекулярный вес и состав. Частичная дегидратация при перегонке может быть объяснена большей легкостью дегидратации одной диастереоизомерной формы по сравнению с другой.

Поскольку попытки получить какое-либо кристаллическое производное оксинитромасляного эфира окончились неудачей, мы прибегли к его превращениям. Егоров [2] при восстановлении продукта присоединения окислов азота к кротоновому эфиру оловом и соляной кислотой получил треонин. Мы попытались осуществить каталитическое гидрирование оксинитромасляного эфира. Гидрирование без добавки кислоты привело к ближе нами не исследованному амину состава $C_8H_{16}O_3N$. При добавлении в реакционную массу щавелевой кислоты удается выделить два кристаллических продукта, один из которых по анализу соответствует моногидрату кислого оксалата аммония, а второй—оксалату

* Настоящее сообщение представляет собой часть кандидатской диссертации, выполненной под руководством акад. В. М. Родионова.

этилового эфира треонина:

$$\underset{\displaystyle HO\quad\; NO_2}{CH_3CH - CHCOOC_2H_5} \rightarrow \underset{\displaystyle HO\quad\; NH_2C_2O_4H_2}{CH_3CH - CHCOOC_2H_5} + C_2O_4H_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O.$$

Выход обоих продуктов не превышает 30%.

Далее, гидрированием моноцианэтильного производного нитроуксусного эфира мы надеялись перейти к аргинину, однако в выбранных нами условиях реакции (в качестве растворителя был применен пиридин) происходит лишь частичное восстановление нитрогруппы до оксиаминогруппы. Получающийся оксим α-кето-γ-цианмасляной кислоты выделен в виде О-бензоильного производного. Это вещество не растворяется в щелочи на холоду, но растворяется при нагревании, причем выделяется аммиак и при подкислении — бензойная кислота

$$\underset{\displaystyle NO_2}{NCCH_2CH_2CHCOOC_2H_5} \xrightarrow[Pd]{H_2} \underset{\displaystyle \| \atop NOCOC_6H_5}{NCCH_2CH_2CCOOC_2H_5}.$$

При омылении дицианэтилнитроуксусного эфира водно-спиртовым раствором едкого натра происходит одновременное декарбоксилирование и с выходом 78% получается γ-нитропимелонитрил. Этот продукт с очень плохим выходом был получен Бэкли [3] при цианэтилировании нитрометана, взятого в большом избытке.

Было интересно проследить, как сказывается на легкости реакции и характере полученных продуктов удаление нитрогруппы от сложно-эфирной группы. С этой целью были синтезированы метиловые эфиры β-нитропропионовой и γ-нитромасляной кислот; первый, как и вообще эфиры β-нитропропионовой кислоты, ранее не был описан. Указание на получение этилового эфира содержится в работе Левковича [4]. При перегонке продукта взаимодействия β-иодпропионового эфира с нитритом серебра Левкович выделил две фракции: одну с т. кип. 161—165° и другую, кипящую между 200—230°. Первая фракция им принята за искомый β-нитропропионовый эфир, вторая ближе не исследована.

Наши попытки воспроизвести результаты Левковича оказались безуспешными. Первая фракция была получена в очень малых количествах, температура ее кипения лежала на 15° выше температуры кипения, указанной Левковичем, и она легко разлагалась с выделением окислов азота. Если мы перегоняли продукт реакции в вакууме, то мы получали две фракции. Первая фракция с т. кип. 26—27° (2 *мм*) с сильным запахом окислов азота и вторая с т. кип. 73—74° (2 *мм*). При атмосферном давлении вторая фракция кипит с разложением выше 220°.

Таблицы точек кипения [5] показывают, что первая фракция, повидимому, представляющая собой азотистый эфир, соответствует веществу, принятому Левковичем за нитропропионовый эфир, а вторая вышекипящая фракция, которая и представляет собой искомый продукт, соответствует не исследованному им веществу. Нами было найдено, что такие же результаты получаются, если вместо иодпроизводного брать более доступное бромпроизводное

$$BrCH_2CH_2COOCH_3 \xrightarrow{AgNO_2} O_2NCH_2CH_2COOCH_3.$$

Разбавление реакционной смеси при проведении реакции Мейера бензолом или ацетонитрилом значительно упрощает проведение реакции. Таким путем нами был получен метиловый эфир β-нитропропионовой кислоты с выходом 70% от теоретического.

В недавно опубликованной работе Трайбса и Райнхекеля [6] содержатся весьма сомнительные данные о получении β-нитропропионового эфи-

ра; продукт сомнительной чистоты, без указания констант, был ими выделен при обработке кислого этилового эфира бромянтарной кислоты нитритом натрия и принят за β-нитропропионовый эфир на основании того, что из него при восстановлении с ничтожным выходом был получен хлоргидрат β-аланина. Мы пробовали также придти к β-нитропропионовой кислоте омылением и декарбоксилированием полученного нами 1-нитро-1, 1, 2-этантрикарбонового эфира, однако при нагревании с концентрированной HCl при 100° продукт остается неизмененным, кипячение же с такой кислотой разрушает его полностью. К действию щелочей β-нитрокарбоновые кислоты крайне нестойки.

Конденсация метилового эфира β-нитропропионовой кислоты с ацетальдегидом протекает в присутствии поташа при нагревании. При этом получается метиловый эфир β-нитро-γ-оксивалериановой кислоты. Более высококипящего продукта, который мог бы представлять собой диокси- или динитропроизводное в ощутимых количествах, не получается. Обращает на себя внимание высокая температура кипения этого соединения—133° (2 *мм*). Изомерный ему этиловый эфир α-нитро-β-оксимасляной кислоты при таком давлении кипит при ~90°

$$O_2NCH_2CH_2COOCH_3 \xrightarrow{CH_3CHO} CH_3\underset{\displaystyle HO}{CH}\underset{\displaystyle NO_2}{CH}CH_2COOCH_3$$

$$O_2NCH_2CH_2COOCH_3 \xrightarrow{CH_2=CHCN} NCCH_2CH_2\underset{\displaystyle NO_2}{CH}CH_2COOCH_3$$

Конденсация β-нитропропионового эфира с акрилонитрилом проходит значительно легче, чем в случае нитроуксусного эфира. При этом в присутствии катализатора Родионова уже при комнатной температуре с саморазогреванием получается метиловый эфир β-нитро-δ-цианвалериановой кислоты, наряду с некоторым количеством не вступившего в реакцию нитросоединения. В остатке остается некристаллизующееся густое масло.

Реакция конденсации с ацетальдегидом и с акрилонитрилом была также распространена и на γ-нитромасляный эфир; он был ранее получен Леонардом и Бэком [7] при конденсации избытка нитрометана с метилакрилатом в присутствии раствора «тритона-В» в третичном бутиловом спирте. За неимением тритона-В мы пользовались этилатом триметилфениламмония в этиловом спирте и получили желаемый продукт с выходом 20—22% от теорет. Кроме того, в значительных количествах получается диметиловый эфир γ-нитропимелиновой кислоты.

Взаимодействие γ-нитромасляного эфира с ацетальдегидом протекает легко при стоянии при комнатной температуре в присутствии ионообменной смолы —анионита. Несколько труднее проходит конденсация в присутствии поташа. В обоих случаях получается метиловый эфир γ-нитро-δ-оксикапроновой кислоты

$$O_2NCH_2CH_2CH_2COOCH_3 \xrightarrow{CH_3CHO} CH_3\underset{\displaystyle HO}{CH}\underset{\displaystyle NO_2}{CH}CH_2CH_2COOCH_3$$

$$O_2NCH_2CH_2CH_2COOCH_3 \xrightarrow{CH_2=CHCN} NCCH_2CH_2\overset{\displaystyle NO_2}{CH}CH_2CH_2COOCH_3$$

Цианэтилирование γ-нитромасляного эфира протекает очень легко на холоду, даже в присутствии метилата натрия, и приводит к метиловому эфиру γ-нитро-ε-цианкапроновой кислоты. Цианэтилирование нитроуксусного эфира в присутствии метилата натрия не проходит даже при нагревании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрокротоновый эфир

Полученный при конденсации нитроуксусного эфира и ацетальдегида продукт, кипящий в пределах 20° [1], подвергнут фракционированию на колонке высотой 30 *см* с насадкой из нихрома. При давлении 5 *мм* получены две фракции, которые после вторичной перегонки из обычной колбы Кляйзена дали следующие результаты:

Фракция I, т. кип. 81,5—82° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4498; d_4^{20} 1,1469; вес 10 *г*; α-нитрокротоновый эфир

Найдено %: C 44,99; 45,22; H 5,48; 5,34; N 8,37; 8,57
$C_6H_9O_4N$. Вычислено %: C 45,28; H 5,66; N 8,81

Найдено *M*: 159,5; 157,1 (криоскопически в бензоле)
Вычислено *M*: 159

Фракция II, т. кип. 89—91° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4392; вес 8 *г*; α-нитро-β-оксимасляный эфир

Найдено *M*: 175,1; 175,9 (криоскопически в бензоле)
$C_6H_{11}O_5N$. Вычислено *M*: 177,16

Остаток в кубе и задержка — 5,7 *г*; т. кип. 91,5—92,5° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 1,1262.

Гидрирование α-нитро-β-оксимасляного эфира

1. В качающийся 50-*мл* автоклав помещено 3,5 *г* нитропроизводного, 2,5 *г* кристаллической щавелевой кислоты, 3,5 *г* 5%-ного Pd на $BaSO_4$ и 10 *мл* диоксана. Давление водорода за 2 *ч* упало с 127 до 70 *ати* при комнатной температуре. Через 20 *ч* давление 67 *ати*. Катализатор отфильтрован, промыт диоксаном. Фильтрат полностью упарен на водяной бане. Остающееся густое желтое масло растворено в 10 *мл* метилэтилкетона, и раствор охлажден в ледяной бане. При потирании стеклянной палочкой выпадает осадок, который после фильтрования и промывки эфиром весил 3 *г*. Вещество представляет собой смесь приблизительно равных количеств двух продуктов. Один продукт растворим в горячем метилэтилкетоне, другой — нерастворим. Растворимая часть после трехкратной перекристаллизации из метилэтилкетона представляет собой белый порошок, который спекается при 82°, становится прозрачным при 106—107°, и мениск образуется резко при 111—112° и является оксалатом этилового эфира треонина

Найдено %: C 40,83; 40,90; H 6,40; 6,37; N 6,02; 5,93
$C_8H_{15}O_7N$. Вычислено %: C 40,52; H 6,33; N 5,91

Не растворимая в метилэтилкетоне часть перекристаллизована из водного (1 : 1) метилэтилкетона; спекается при 201°; т. пл. 205—206° (с разложением) и является моногидратом кислого оксалата аммония

Найдено %: C 19,01; 19,17; H 6,60; 5,54; N 10,87; 10,67
$C_2H_7O_5N$. Вычислено %: C 19,2; H 5,6; N 11,2

2. В 50-*мл* качающийся автоклав помещено 8 *г* нитрооксимасляного эфира, 6 *мл* спирта и скелетный никелевый катализатор. В течение 5 *ч* давление упало от 140 до 89 *атм*. Катализатор отфильтрован, спирт отогнан в вакууме, остаток перегнан при 14 *мм*. Получено 2 *г* продукта, кипящего между 75—95°, под конец с сильным разложением. При повторной перегонке получено 0,76 *г* вещества, представляющего собой бесцветную подвиж-

ную жидкость с аминным запахом; т. кип. 88—89° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4337; d_4^{20} 0,9955

Найдено %: С 54,10; 53,84; Н 9,22; 9,23; N 7,80; 7,66

Данные анализа соответствуют брутто-формуле $C_8H_{16}O_3N$. Ближе соединение не исследовано.

Гидрирование моноцианэтилнитроуксусного эфира

5 *г* (0,027 *мол*) нитронитрила, 10 *мл* сухого пиридина и 1 *г* $Pd/BaSO_4$ (5%) помещены в 50-*мл* качающийся автоклав. Автоклав встряхивался при комнатной температуре 7 *ч* и затем нагревался пропусканием в рубашку водяного пара, пока давление не переставало падать (1 *ч*). Катализатор отфильтрован и промыт пиридином. Пиридиновый раствор охлажден в смеси льда с солью и к нему понемногу прибавлено 7,5 *г* (0,054 *мол*) хлористого бензоила. После нагревания смеси до комнатной температуры прибавлено 40 *мл* воды и 20 *мл* спирта и смесь нагрета до 60°. После охлаждения до 0° и потирания стеклянной палочкой выпадающее масло застывает в коричневый хлопьевидный осадок. Осадок отсосан и промыт 2 раза охлажденным разбавленным спиртом. Получено 4,1 *г* бесцветных кристаллов, из фильтрата выделено 3,2 *г* (0,026 *мол*) бензойной кислоты. После двукратной перекристаллизации из 60%-ного спирта вещество имеет т. пл. 95,5—96,5° и является О-бензоильным производным оксима этилового эфира α-кето-γ-цианмасляной кислоты

Найдено %: С 61,40; 61,34; Н 5,22; 5,07; N 10,35; 10,43
$C_{14}H_{14}N_2O_4$. Вычислено %: С 61,4; Н 5,13; N 10,22

γ-Нитропимелонитрил

12 *г* (0,05 *мол*) дицианэтилнитроуксусного эфира растворены при нагревании в 40 *мл* спирта. К охлажденной смеси, из которой выделяется масло, добавлен раствор 2,2 *г* (0,055 *мол*) едкого натра в водном спирте. После прекращения небольшого разогревания выпадал осадок. Смесь нагрета несколько минут на водяной бане. Когда количество осадка перестало увеличиваться, он отфильтровывался, а раствор оставлялся при комнатной температуре на 2 дня. Небольшое количество выпавшего за это время осадка отделено, а раствор подкислен при охлаждении разбавленной HCl до кислой реакции на лакмус. При потирании палочкой выпадал осадок, который отсасывался и промывался холодным метиловым спиртом; вес 4,8 *г*. Из маточника последовательным упариванием получено еще 1,7 *г* чистого продукта и 0,5 *г* загрязненного. Суммарный выход чистого продукта 6,5 *г* (0,039 *мол*; 78% от теорет.); бесцветные длинные иголочки с т. пл. 64,6—64,9° (из спирта с добавкой активированного угля). Литературные данные [3]: т. пл. 63°

Найдено %: С 50,27; 50,39; Н 5,65; 5,61; N 25,29; 25,59
$C_7H_9N_3O_2$. Вычислено %: С 50,2; Н 5,39; N 25,2

Метиловый эфир β-нитропропионовой кислоты

1. 10 *г* (0,06 *мол*) метилового эфира β-бромпропионовой кислоты и несколько граммов песка помещены в 50-*мл* колбочку с мешалкой с резиновым затвором. Прибавлено 10 *г* (0,065 *мол*) сухого перекристаллизованного из воды нитрита серебра. Почти сухая смесь при работающей мешалке и периодическом встряхивании нагревалась на водяной бане при 60—65°. После $1^1/_2$ *ч* нагревания весь нитрит оседал на дно и образовалась густая,

но перемешиваемая кашица. Через 2 *ч* нагревания смесь загустела настолько, что уже не перемешивалась; нагревалась еще полчаса, затем охлаждалась, размешивалась с эфиром; осадок отфильтрован и промыт 2 раза эфиром. Эфирный раствор высушен $CaCl_2$; эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме при 2 *мм*. Получено две фракции:

Фр. I, т. кип. 26—27°; 1,9 *г*
Фр. II, т. кип. 73—74°; 4,0 *г*

После повторной перегонки фракция II имела т. кип. 68° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 1,2486, выход 50%; найдено *MR* 27,86; вычислено *MR* 27,95

Найдено %: С 36,33; 36,04; Н 5,54; 5,43; N 10,45; 10,61
$C_4H_7O_4N$. Вычислено %: С 36,11; Н 5,21; N 10,52

2. 30 *г* (0,18 *мол*) метилового эфира β-бромпропионовой кислоты, 30 *г* (0,195 *мол*) нитрита серебра и 30 *мл* сухого бензола нагреты, как выше, без доступа воздуха при 58° 15 *ч*. Осадок отфильтрован, а фильтрат нагрет с 9,5 *г* свежего нитрита серебра в течение еще 10 *ч*. Смесь профильтрована, бензол отогнан под водоструйным насосом, опять профильтрована и продукт перегнан в вакууме. Выделено 16,7 *г* метилового эфира β-нитропропионовой кислоты; выход 70%.

Метиловый эфир β-нитро-γ-оксивалериановой кислоты

4 *г* (0,03 *мол*) β-нитропропионового эфира растворено в 5 *мл* этилового спирта. При 10° прибавлено 4 *мл* ацетальдегида и водный раствор 0,1 *г* поташа. Смесь разбавлена водой до получения гомогенного раствора. При комнатной температуре добавлено еще 3,5 *мл* ацетальдегида и смесь нагревалась на водяной бане 10 *мин* при 50°. После охлаждения смесь разбавлена равным объемом хлористого этилена, водный слой отделен, а органический слой промыт еще раз водой. После отгонки растворителя остаток перегнан при 2 *мм*; получено 3,0 *г* продукта, кипящего при 122—135° (лишь несколько капель перегоняются выше); выход 57%. После вторичной перегонки получено бесцветное густое масло с т. кип. 133° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4608; d_4^{20} 1,2579

Найдено %: С 40,96; 41,03; Н 6,20; 6,36; N 7,96; 8,07
$C_6H_{11}O_5N$. Вычислено %: С 40,67; Н 6.26; N 7,90

Метиловый эфир β-нитро-δ-цианвалериановой кислоты

4 *г* (0,03 *мол*) β-нитропропионового эфира смешаны с 1,7 *г* (0,032 *мол*) акрилонитрила. Прибавлен катализатор, полученный разложением теоретическим количеством этилата натрия 0,5 *г* бензолсульфоната триметилфениламмония [1]. Происходило разогревание, смесь охлаждена, подкислена концентрированной HCl и разбавлена вдвое хлористым этиленом. Промыта водой, растворитель отогнан и остаток перегнан при 1 *мм*. При температуре меньше 100° отгонялся не вступивший в реакцию исходный продукт (2,7 *г*); 0,5 *г* цианэтильного производного перегонялись при 162—170° (1 *мм*); n_D^{22} 1,4638

Найдено %: N 15,32; 15,30
$C_7H_{10}O_4N_2$. Вычислено %: N 15,05

Метиловый эфир γ-нитро-δ-оксикапроновой кислоты

1. 1,5 *г* γ-нитромасляного эфира и 6 *г* 40%-ного раствора ацетальдегида в спирте оставлены стоять на ночь в смеси с раствором 0,1 *г* K_2CO_3 в 5 *мл* воды и 2 *мл* спирта. Затем смесь нагрета 1 *ч* при 50° и по охлаждении подкислена разбавленной (1:1) серной кислотой; экстрагирована эфиром,

эфирный слой промыт водой, высушен безводным сульфатом натрия и остаток после отгонки эфира перегнан при 3 *мм*. Получено 0,62 *г* вещества с т. кип. 135—137°; n_D^{20} 1,4777.

2. 2 *г* γ-нитромасляного эфира взбалтывают в течение 6 *ч* с 10 *г* 40%-ного раствора ацетальдегида в метиловом спирте и 0,5 *г* анионита. Смесь оставлена на ночь. Катализатор отфильтрован, промыт эфиром, эфирный раствор объединен с реакционной массой и после отгонки легколетучих частей остаток перегнан при 2 *мм*. Получено 1,2 *г* вещества с т. кип. 133—135°; n_D^{20} 1,4778.

В объединенном веществе из двух опытов определен удельный вес d_4^{20} 1,0811

Найдено %: N 7,95; 7,38
$C_7H_{13}O_5N$. Вычислено %: N 7,35

Метиловый эфир γ-нитро-ε-цианкапроновой кислоты

5 *г* (0,034 *мол*) нитромасляного эфира смешаны с 2 *г* (0,06 *мол*) акрилонитрила. К охлажденной до 0° смеси прибавлен раствор кусочка (величиной с чечевицу) натрия в 3 *мл* метилового спирта. Чтобы удержать температуру смеси ниже 25°, необходимо периодическое охлаждение ледяной водой. После стояния в течение нескольких часов при комнатной температуре смесь подкислена концентрированной HCl, разбавлена вдвое хлористым этиленом, раствор промыт водой и растворитель отогнан. При перегонке остатка в вакууме получено 2,1 *г* продукта, кипящего при 166—174° (2 *мм*). Для анализа вещество перегнано еще раз и образец, кипящий при 161—163° (1 *мм*), имел следующие константы: n_D^{30} 1,4588; d_4^{30} 1,1901. Образец дает качественную реакцию на вторичные нитросоединения

Найдено %: N 13,82; 13,74
$C_8H_{12}O_4N_2$. ычислено %: N 14,00

1-Нитро-1,1,2-этантрикарбоновый эфир

К смеси 50 *г* дымящей азотной кислоты и 40 *г* уксусного ангидрида, нагретой до 50°, прибавлено по каплям 36 *г* этилового эфира 1,1,2-этантрикарбоновой кислоты. При помощи внешнего охлаждения температуру реакционной массы поддерживали в пределах 45—50°. После прибавления всего эфира смесь оставлена до прекращения самопроизвольного разогревания и вылита в 1 *л* холодной воды. Через 1,5 *ч* выпавшее масло извлечено эфиром, эфирный раствор промыт раствором соды, затем раствором NaCl и высушен Na_2SO_4. Легколетучие части испарены под водоструйным насосом. Остается 39 *г* бесцветного масла, которое не перегоняется без разложения.

30 *г* полученного продукта и 100 *мл* концентрированной HCl нагреты на водяной бане до прекращения выделения газов (1 *ч*). Остающееся на дне масло извлечено эфиром, эфирный раствор высушен $CaCl_2$ и эфир отогнан. Остаток перегнан в вакууме. Получено 9 *г* продукта, кипящего в пределах 149—152° (1,5 *мм*). Фракция, отобранная в пределах 150—151° (1,5 *мм*), имеет d_4^{20} 1,2068; n_D^{20} 1,4450; густое бесцветное без запаха масло

Найдено %: C 44,91; 45,06; H 5,85; 5,93; N 5,00; 5,14
$C_{11}H_{17}O_8N$. Вычислено %: C 45,36; H 5,84; N 4,81

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено явление частичной дегидратации при перегонке этилового эфира α-нитро-β-оксимасляной кислоты.

2. Изучено гидрирование α-нитро-β-оксимасляного эфира и моноцианэтилнитроуксусного эфира. При омылении и декарбоксилировании ди-

цианэтилнитроуксусного эфира получен с выходом 78% γ-нитропимелонитрил.

3. Получен по реакции Мейера из β-бромпропионового эфира метиловый эфир β-нитропропионовой кислоты с выходом 50—70%.

4. Получены продукты конденсации метилового эфира β-нитропропионовой кислоты и метилового эфира γ-нитромасляной кислоты с ацетальдегидом и акрилонитрилом.

5. Получен при нитровании этантрикарбонового эфира триэтиловый эфир 1-нитро-1,1,2-этантрикарбоновой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и В. М. Беликов, ДАН **93**, № 5, 827 (1953).
2. И. В. Егоров, ЖРФХО, 35, 466, 482 (1903).
3. G. D. Buckley, T. J. Elliott, F. G. Hunt, A. Lowe, J. Chem. Soc. **1947**, 1505.
4. J. Lewkowitsch, J. prakt. Chem. (2), **20**, 159 (1879).
5. R. R. Dreisbach, Pressure—Volume — Temperature relationships of organic compounds, Sandusky, 1952.
6. W. Treibs, H. Reinheckel, Chem. Ber. **87**, 341 (1954).
7. N. J. Leonard, K. M. Beck, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2504 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

А. В. ТОПЧИЕВ и Н. Н. КАПЦОВ

О ПЕРВИЧНОМ РАДИКАЛООБРАЗОВАНИИ В РЕАКЦИИ ПАРОФАЗНОГО НИТРОВАНИЯ АЛКАНОВ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Для объяснения реакции парофазного нитрования алканов азотной кислотой в литературе [1—3] принят радикальный механизм:

$$HONO_2 \rightarrow OH + NO_2. \quad (1)$$

$$RH + OH \rightarrow R + H_2O. \quad (2)$$

$$R + HONO_2 \rightarrow RNO_2 + OH. \quad (3)$$

$$OH + RH \rightarrow R + H_2O \text{ и т. д.} \quad (4)$$

$$R + NO_2 \rightarrow RNO_2. \quad (5)$$

Данный механизм включает реакции [1—4] генерации свободных алкильных радикалов и гидроксила и реакцию [5] — рекомбинации алкильных радикалов и мономерной формы двуокиси азота — основного элементарного акта, приводящего к образованию нитроалканов.

При применении двуокиси азота в качестве нитрующего агента процесс генерации свободных радикалов происходит, как считают [4—6], за счет реакции радикалоподобной [6,7] двуокиси азота с алканом по уравнению:

$$RH + NO_2 \rightarrow R + HNO_2. \quad (6)$$

По данным Титова [4,8], реакция (6) является главным источником алкильных радикалов и при парофазном нитровании алканов азотной кислотой, которая при этом служит лишь средством возникновения и регенерации NO_2 из низших окислов азота. Так как в газовой фазе вероятность осуществления элементарного акта одинакова для всех молекул [9], то, поскольку все молекулы NO_2 в равной мере обладают свойствами радикалов, можно предполагать, что элементарный процесс по уравнению (6) осуществляется в масштабе макросистемы, состоящей из молекул двуокиси азота и углеводорода.

В таком случае представляется возможным оценить вероятность возникновения алкильных радикалов при взаимодействии NO_2 с алканами по величине изменения свободной энергии. В литературе [10] приводятся зависимости от температуры свободной энергии реакций парофазного нитрования метана и этана азотной кислотой

$$CH_4\,(г) + HNO_3\,(г) = CH_3NO_2\,(г) + H_2O\,(г). \quad 7)$$

$$\Delta Z^\circ_T = -25975 - 5{,}76\,T. \quad (8)$$

$$C_2H_6\ г) + HNO_3\,(г) = C_2H_5NO_2\,(г) + H_2O\,(г). \quad (9)$$

$$\Delta Z^\circ_T = -28050 - 3{,}15\,T. \quad (10)$$

Для реакции парофазного нитрования циклогексана двуокисью азота по уравнению:

$$C_6H_{12} + 1{,}5\,NO_2 = C_6H_{11}NO_2 + 0{,}5\,NO + 0{,}5\,H_2O \quad (11)$$

величина ΔZ_T° получена [11] комбинированием подходящих термохимических уравнений с известными величинами ΔZ_T° в виде уравнения:

$$\Delta Z_T^\circ = -22055 - 3{,}65\,T\ln T + 5\cdot 03\cdot 10^{-3}\,T^2 - 0{,}65\cdot 10^{-6}\,T^3 + 0{,}34\,T, \quad (12)$$

приведение которого к линейному виду дает следующую зависимость:

$$\Delta Z_T^\circ = -21560 - 18{,}35\,T. \quad (13)$$

Приведенные зависимости ΔZ_T° от температуры показывают, что при всех температурах реакции нитрования углеводородов в паровой фазе с применением в качестве нитрующих агентов азотной кислоты и окислов азота являются самопроизвольными процессами, т. е. идущими в сторону уменьшения свободной энергии. Следовательно, промежуточные стадии реакции (рассматривая их с макроскопической точки зрения) также должны являться термодинамически возможными.

Для реакции

CH_4 (*г*) + NO_2 (*г*) → CH_3 (*г*) + HNO_2 (*г*) (14)

имеем [12]:

$$\Delta Z_{298}^\circ\, CH_4 = -12{,}14 \text{ ккал/мол.}$$

$$\Delta Z_{298}^\circ\, NO_2 = 12{,}26 \text{ ккал/мол.}$$

$$\Delta Z_{298}^\circ\, CH_3 = 31{,}5 \text{ ккал/мол.}$$

$$\Delta Z_{298}^\circ\, HNO_2 = -4{,}8 \text{ ккал/мол.}$$

Изменение теплосодержания и свободные энергии образования некоторых алифатических радикалов [14]

Радикал	$\Delta H_{298,2}^\circ$ в *кал/мол*	$\Delta Z_{298,16}^\circ$ в *кал/мол*
CH_3	32 022	32 600
C_2H_5	25 175	31 600
C_3H_7	18 091	32 100
$(CH_3)_2CH$—	12 100	26 200
C_4H_9	12 099	32 700
C_5H_{11}	6 411	34 000
C_6H_{13}	1 151	35 700
C_7H_{15}	—3775	37 000
C_8H_{17}	—8701	39 800

Величина свободной энергии образования газообразной азотистой кислоты найдена по полученной из спектроскопических [13] данных величине стандартной энтропии

$$S_{298}^\circ\, HNO_2\ (г) = 56 \text{ энт. ед.}$$

и теплоты образования HNO_2 (*г*) 14, 2 *ккал*, легко находимой из следующих термохимических уравнений:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O\ (г) + 57{,}8 \text{ ккал.} \quad (15)$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO\ (г) - 21{,}5 \text{ ккал.} \quad (16)$$

$$\frac{1}{2}N_2 + O_2 = NO_2\ (г) - 7{,}96 \text{ ккал.} \quad (17)$$

Таким образом, для реакции метана с двуокисью азота по уравнению (14) имеем:

$$\Delta Z_{298}^\circ = 31{,}5 - 4{,}8 + 12{,}14 - 12{,}26 = 26{,}6 \text{ ккал.}$$

Полученная величина ΔZ° указывает на весьма малую вероятность возникновения метильных радикалов при реакции NO_2 и CH_4 по уравнению (14). Аналогичный вывод следует и для реакций NO_2 с другими

алканами. Величины ΔZ°_{298} соответствующих радикалов приведены в таблице.

Так как реакции алканов с NO_2 по уравнению (6) являются однотипными, то для них, согласно Кирееву [15—16], справедливо соотношение:

$$\Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 = \Delta Z^\circ_1 - \Delta Z^\circ_2, \qquad (18)$$

где ΔH°_1, ΔZ°_1, ΔH°_2 и ΔZ°_2 — величины теплосодержаний и свободных энергий для двух однотипных реакций.

На основании приведенного соотношения в реакции этана с NO_2 по уравнению

$$C_2H_6 + NO_2 \rightarrow C_2H_5 + HNO_2$$

изменение свободной энергии получается равным

$$\Delta Z^\circ_2 = \Delta Z^\circ_1 + (\Delta H^\circ_{C_2H_5} - \Delta H^\circ_{CH_3}) + (\Delta H^\circ_{CH_4} - \Delta H^\circ_{C_2H_6}), \qquad (19)$$

где $\Delta Z^\circ_1 = 26{,}6$ *ккал* — изменение стандартной свободной энергии реакции метана с NO_2 по уравнению (14).

Подставляя значения соответствующих величин ΔH°_{298}, получаем:

$$\Delta Z_{2\,298} = 22{,}7 \text{ ккал}.$$

Аналогичный расчет для реакции пропана с NO_2 приводит к величине $\Delta Z^\circ_{298} = 20{,}1$ *ккал*.

Зависимость изменения свободной энергии реакции метана с NO_2 по уравнению (14) от температуры может быть выражена в первом приближении формулой:

$$\Delta Z_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}.$$

Подстановка значений

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298\,CH_3} + \Delta H^\circ_{298\,HNO_2} - \Delta H^\circ_{298\,CH_4} - \Delta H^\circ_{298\,NO_2}$$

и

$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{298\,CH_3} + S^\circ_{298\,HNO_2} - S^\circ_{298\,CH_4} - S^\circ_{298\,NO_2}$$

приводит к уравнению:

$$\Delta Z^\circ = 27 - 0{,}0012\,T. \qquad (20)$$

Из последнего уравнения следует вывод о невозможности получения метильных радикалов по реакции (14) при любых, практически применяемых при парофазном нитровании алканов, температурах.

Так как в однотипных реакциях, как было показано Киреевым [16], разность величин ΔH° [уравнения (18) и (19)] не зависит от температуры, то на основании уравнений (20) и (19) следует вывод о малой вероятности возникновения свободных радикалов по общей реакции

$$RH_{(г)} + NO_2\,(г) \rightarrow R_{(г)} + HNO_2\,(г)$$

(рассматривая ее с макроскопической точки зрения) также и для температур, отличных от 25°.

Малая радикалообразующая способность мономерной формы двуокиси азота следует также и из сравнения величин ΔZ°_{298} типовой реакции:

$$X + H_2 \rightarrow HX + H; \qquad (21)$$

$$Cl + H_2 \rightleftarrows HCl + H; \quad Br + H_2 \rightleftarrows HBr + H; \quad J + H_2 \rightarrow HJ + H;$$

$$\Delta Z^\circ_{298} = 0{,}6 \text{ ккал}; \quad \Delta Z^\circ_{298} = 16{,}5 \text{ ккал}; \quad \Delta Z^\circ_{298} = 34{,}3 \text{ ккал};$$

$$NO_2 + H_2 \rightarrow HNO_2 + H; \quad \Delta Z^\circ_{298} = 31{,}2 \text{ ккал}.$$

Из приведенных данных видно, что способность NO_2 разрывать связь Н — Н примерно такая же, как у атомарного иода. Действительно, в то время как для реакции хлора и брома с водородом экспериментально установлен цепной механизм с участием приведенных выше реакций, реакция иода с водородом не является цепной и протекает по уравнению

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ.$$

На основании термохимических данных Семенов [17] показал, что NO_2 — мало активный радикал также и в реакции типа:

$$R + R'X \rightarrow RX + R',$$

где

$$R = NO_2, R' = CH_3, X = CH_3, NH_2.$$

Так как реакции парофазного нитрования, в особенности окислами азота, проводятся при температурах ниже крекинга углеводородов, то в связи с большой величиной энергии разрыва С — Н-связи (80—90 *ккал/мол*) мало вероятным является и термическое зарождение свободных радикалов по реакции

$$RH \rightarrow R + H.$$

Приведенные выше термодинамические расчеты не означают невозможности радикалообразования в системе RH (*г*) + NO_2 (*г*) другими путями.

Обычно парофазное нитрование алканов двуокисью азота проводится при температурах 250—350° и длительном (порядка нескольких минут) времени контакта. В связи с частичной, в этих условиях несомненно имеющей место, диссоциацией двуокиси азота представляется возможным объяснить первичное радикалообразование за счет взаимодействия образующегося при диссоциации NO_2 кислорода с алканом по цепной реакции [18]

$$RH + O_2 \rightarrow RO_2H.$$

$$RO_2H \rightarrow RO + OH.$$

$$OH + RH \rightarrow R + H_2O.$$

$$RO + RH \rightarrow ROH + R.$$

$$R + O_2 \rightarrow RO_2.$$

$$O_2 + RH \rightarrow RO_2H + R \text{ и т. д.}$$

Необходимо отметить, что в ряде работ окислению углеводородов в присутствии двуокиси азота [19, 20], а также чистой закисью азота [21] допускается инициирование реакции атомами кислорода, образующимися в результате термической диссоциации окислов азота. В литературе [5] подчеркивается, что лишь образование алкильных радикалов является цепной реакцией, а реакция рекомбинации R и NO_2 свободно-радикальной. Вследствие вступления кислорода в реакцию с алканом равновесие диссоциации NO_2 будет сдвигаться в сторону повышения концентрации кислорода, создавая таким образом условия, необходимые для возникновения алкильных радикалов. Алкильные радикалы, вступая в реакцию с неразложившимися молекулами NO_2, дают нитроалканы.

Данные по нитрованию пропана двуокисью азота в паровой фазе при температуре не выше 300° в присутствии кислорода показывают [5], что повышение концентрации кислорода в реакционной зоне, создавая дополнительные возможности радикалообразования, заметно увеличивает выход нитроалканов. Проведение того же процесса [5] при повышенной температуре (350°) сопровождается резким падением выхода и конверсии и заметным возрастанием содержания СО в отходящих газах. Повидимому, при высокотемпературном нитровании алканов двуокисью азота в присутствии кислорода создаются условия, при которых скорость реакции рекомбинации

$$R + NO_2 \rightarrow RNO_2$$

делается, очевидно, меньше скорости реакции:

$$R + O_2 \rightarrow \text{продукты окисления}.$$

Одной из возможных причин развития окислительного направления реакции нитрования является термический распад нитритов, образующихся, как показал Титов [7], в качестве побочных продуктов при нитровании алканов окислами азота. Изучение реакций окисления углеводородов показывает, что добавление алкилнитритов является средством введения начальных активных центров [22], благодаря чему период индукции снижается, а реакция сильно ускоряется [23].

По данным Иоффе [6], смесь паров пентана с двуокисью азота состава $C_5H_{12} + 4NO_2$ реагирует со взрывом при 432° и $P = 14{,}2$ *мм*. Наблюдаемый при этом период индукции $T = 2{,}5$ *сек* уничтожается после добавления незначительного количества этилнитрита. В работе [6] указывается на возможное образование в течение индукционного периода критической концентрации органических нитритов.

В тесной связи с инициированием процессов радикалообразования при парофазном нитровании алканов окислами азота и азотной кислотой находятся открытые рядом исследователей явления каталитического влияния на реакцию хлора [24, 25], брома [26], иода [26], а также смесей указанных галоидов с кислородом. По патентным данным [27], при совместном применении кислорода и галоидов конверсия азотной кислоты при нитровании алканов в 1,5 раза выше наблюдаемой, по сравнению с обычным методом проведения реакции без применения кислорода и галоидов.

Исследования Майзуса и Эмануеля [28] по каталитическому влиянию хлора, брома и галоидоводородных кислот (HCl и HBr) на реакцию окисления углеводородов позволяют и для реакции нитрования алканов связать наблюдаемое ускоряющее действие небольших добавок галоидов с инициированием ими процесса радикалообразования, например по схеме [25]

$$X_2 \rightleftharpoons 2X.$$

$$RH + X \rightarrow R + HX.$$

$$R + NO_2 \rightarrow RNO_2.$$

$$R + X_2 \rightarrow RX + X.$$

$$HX \xrightarrow{O_2,\ NO_2} H_2O + X_2.$$

Для объяснения первичного зарождения активных атомов галоида, в частности хлора, Титовым предложены [7] следующие уравнения:

$$Cl_2 + NO \rightarrow NOCl + Cl.$$

$$Cl_2 + NO_2 \rightarrow NO_2Cl + Cl.$$

При парофазном нитровании алканов двуокисью азота увеличение выхода нитроалканов может быть достигнуто как укорением радикалообразования, так и торможением окислительных реакций с участием свободных радикалов. Повидимому, отмечаемое Бахманом и др. [26] каталитическое действие молекулярного иода на нитрование пропана двуокисью азота в бóльшей степени связано со склонностью мало активных атомов иода тормозить в отдельных случаях реакции окисления углеводородов. Действительно, в присутствии 0,15% I_2 [26] наблюдается уменьшение содержания CO в продуктах реакции с 22,1 до 5,2%. В то же время выход нитросоединений увеличивается на 10%.

Отрицательное влияние на реакцию нитрования оказывает присутствие в сфере реакции свободной окиси азота, образующейся как при диссоциации NO_2, так и в результате основной реакции:

$$2RH + 3NO_2 \rightarrow 2RNO_2 + NO + H_2O\ .$$

Оособенно отчетливо проявляется действие NO при нитровании пропана [25] азотной кислотой при 420°. При молярном соотношении $NO/HNO_3 = 0{,}009$, несмотря на дополнительное присутствие кислорода ($O_2/HNO_3 = 1{,}05$), конверсия HNO_3 уменьшается с 38,9% (отсутствие NO) до 34,5% (с NO). При этом наблюдается увеличение содержания в отходящих газах CO с 6,2 до 11,9%, а также этилена с 2,3 до 5,7%.

Являясь сильным ингибитором цепных реакций [29], NO, с одной стороны, уменьшает скорость радикалообразования и, следовательно, скорость рекомбинации радикалов с NO_2. С другой стороны, увеличение содержания CO и C_2H_4 в отходящих газах указывает одновременно на развитие процессов крекинга и глубокого окисления углеводорода.

В работах Штерна и сотр. [30,31] по окислению пропана кислородом в присутствии NO_2 сокращение периода индукции рассматривается происходящим за счет действия NO, образующейся при диссоциации. В то же время добавка окиси азота [32] ингибирует реакцию окисления пропана закисью азота в интервале температур 505—605°. При температурах выше 655° ингибирующее действие NO исчезает. Как указывает Семенов [17], окись азота может проявлять одновременно и ускоряющее и замедляющее действие на цепные реакции. Лишь суммарный эффект имеет тот или иной знак.

ВЫВОДЫ

На основании термодинамических расчетов показана малая вероятность возникновения свободных радикалов при взаимодействии двуокиси азота с алканами по уравнению $RH + NO_2 \rightarrow R + HNO_2$.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
15. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 152.
2. А. Я. Якубович, Усп. хим. **15**, 588 (1946).
3. McCleary, E. Degering, Ind. Eng. Chem. **30**, 64 (1938).
4. А. И. Титов, ЖОХ **16**, 1896 (1946).
5. G. Bachman, J. Org. Chem. **17**, 7, 909, 933 (1952).
6. A. Joffe, Research. **6**, 2, 115 (1953).
7. А. И. Титов, Усп. хим. **21**, 889 (1952).
8. А. И. Титов, ЖОХ **18**, 190 (1948).
9. В. И. Архаров, ЖТФ **24**, 378 (1954).
10. Р. Веннер, Термохимические расчеты, ИЛ, М., 1950, стр. 205.
11. Н. Н. Капцов, Диссертация, МНИ им. Губкина, М., 1949.
12. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Изд. ВХО им. Менделеева, М., 1950.
13. L. Jones, R. Badger, J. Chem. Phys. **19**, 1604 (1951).
14. W. Bryant, J. Pol. Sci. **6**, 359 (1951).
15. В. А. Киреев, Сб. работ по физической химии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 201.
16. В. А. Киреев, ЖФХ **28**, 372 (1954).
17. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 43, 47.
18. Н. Н. Семенов, Усп. хим. **22**, 536 (1953); **20**, 705 (1951).
19. R. Norrish, J. Wallace, Proc. Roy. Soc. **A 145**, 307 (1934).
20. G. Kane, Proc. Roy. Soc. **A 171**, 251 (1939).
21. P. L. Robinson, E. J. Smith, J. Chem. Soc. **1952**, 3895.
22. Б. Айвазов, М. Нейман, ЖФХ 8, 4, 552 (1936).
23. В. Иост, Взрывы и горение в газах, ИЛ, М., 1952, стр. 467, 475.
24. А. В. Топчиев и В. П. Алания, ДАН **67**, 297 (1949).
25. G. Bachman, L. Kohn, J. Org. Chem. **17**, 942 (1952).
26. G. Bachman и др., J. Org. Chem. **17**, 935 (1952).
27. G. Bachman, J. Hewett, Ам. пат. 2597697; С. А. **47**, 2766 (1953)
28. З. К. Майзус и Н. М. Эмануель, ДАН **83**, 717 (1952).
29. В. И. Гольданский, Усп. хим. **15**, 63 (1946).
30. А. Ф. Ревзин и В. Я. Штерн, ДАН **92**, 124 (1953).
31. А. Ф. Ревзин, Г. Б. Сергеев и В. Я. Штерн, ЖФХ **28**, 985 (1954).
32. E. Smith, J. Chem. Soc. **1953**, 1273.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

Я. Т. ЭЙДУС и Р. И. ИЗМАЙЛОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 17. К ВОПРОСУ ОБ УЧАСТИИ БУТЕНА-2 В РЕАКЦИИ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Ранее были приведены результаты гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1 [1] и бутеном-2 [2], проведенной в равных условиях: при 190°, атмосферном давлении, наличии 4—6% окиси углерода в исходной газовой смеси, состоящей на 70—75% из бутена и 20—25% водорода, и объемной скорости ~100 $ч^{-1}$. При сравнении продуктов гидроконденсации бутена-1 и бутена-2*, физических констант фракций с одинаковым интервалом кипения и спектров комбинационного рассеяния света этих фракций видно, что качественно они не различаются и имеют в основном характер алифатических углеводородов нормального строения; примесь мало разветвленных углеводородов с одной боковой метильной группой в цепи весьма незначительна. Этот результат оказался неожиданным для реакции с бутеном-2, так как углеводороды нормального строения могут образоваться при гидроконденсации только из бутена-1; поскольку в этом процессе реакционным центром в молекуле олефина является двойная связь, бутен-2 должен дать только разветвленные углеводороды. Мягкие условия проведения реакции практически исключают возможность скелетной изомеризации. Поэтому, если бутен-2 в неизмененном виде вступал бы в реакцию гидроконденсации со сколько-нибудь значительной скоростью, в продуктах его реакции следовало бы ожидать наличия значительных количеств разветвленных углеводородов, чего на опыте не наблюдалось. То же самое можно было бы сказать и о продуктах реакции гидроконденсации бутена-1, поскольку ранее [3] было показано, что в условиях реакции бутен-1 легко изомеризуется в бутен-2.

Полученные результаты дают основание предположить, что, когда исходят из бутена-2 или из бутена-1, продукты гидроконденсации в основном образуются из бутена-1, в который предварительно изомеризуется бутен-2. На основании сделанных выводов следовало ожидать, что никакой разницы не будет наблюдаться в случае гидроконденсации бутена-1 и бутена-2. Между тем при сопоставлении данных по гидроконденсации CO с бутеном-1 [1] и бутеном-2 [2], проведенной в равных условиях, выявляется не только сходство, но и существенное различие.

Следует отметить одинаковую степень участия водорода в суммарном процессе; в обоих случаях он реагирует на 54—55%, считая на исходный водород. Мало различается и степень участия окиси углерода, составляющая 52,2% в случае бутена-1 и 45,6% в случае бутена-2. То же можно сказать в отношении выхода продуктов гидрокрекинга, не превышающего 3—4% на прореагировавший бутен-1 или бутен-2. В отношении различия следует прежде всего указать на значительное расхождение в величине общего выхода жидких углеводородов, который составляет 730—975 $мл/м^3$, или

* См. табл. 3 и фиг. 2 в наших сообщениях 15 [1] и 16 [2].

70—100 *мл/л·ч*, в реакции с бутеном-1 и 350—540 *мл/м³*, или 35—55 *мл/л·ч*, в случае бутена-2 (отношение ∼ 2). В соответствии с этим степень превращения бутена-1 составляет 74%, а бутена-2 — 47%. Определенное различие наблюдается и в содержании непредельных углеводородов в гидроконденсате: 52 и 37%, а также в среднем молекулярном весе последнего, который больше в случае бутена-2, что видно из соотношения тяжелого и легкого масла и величине отдельных фракций. В гидрированном гидроконденсате фракция C_5 составляет соответственно 8 и 0,8%, фракция C_6 8,6 и 6,1%, фракция C_7 9,7 и 8,4%. Выход бутана, характеризующий реакцию гидрогенизации бутенов, составлял 9,4% для бутена-1 и 5,0% для бутена-2, считая на прореагировавший исходный олефин. Этим повышенным выходом бутана, а еще более бóльшим общим выходом углеводородов в реакции с бутеном-1 следует объяснить одинаковую степень участия водорода в обоих случаях.

С первого взгляда может показаться, что все приведенные выше особенности протекания реакции с бутеном-2, которыми она отличается от реакции бутена-1, противоречат выводу о том, что продукты гидроконденсации бутена-2 в основном образуются из бутена-1, в который предварительно изомеризуется бутен-2. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что эти различия не только не противоречат, но, наоборот, находят свое объяснение в общности химизма этих реакций и подтверждают положение, что скорость реакции бутена-1 в гидроконденсации с окисью углерода намного превышает скорость этой реакции бутена-2, которая сама по себе весьма мала

$$v_{C_4H_8-1} \gg v_{C_4H_8-2}; \quad v_{C_4H_8-2} \to 0, \tag{1}$$

и что реакция гидроконденсации бутена-2 протекает в основном через промежуточное образование бутена-1.

Действительно, рассмотрим, каковы соотношения реагирующих компонентов на поверхности катализатора в обоих случаях. При реакции с исходным бутеном-1 на катализаторе адсорбированы водород, окись углерода, бутен-1 и достаточно большое количество бутена-2, образуемого из бутена-1, которое не будет превышать количество последнего. Ранее [3] было показано, что в условиях реакции, но в отсутствие CO, соотношение бутен-1: бутен-2 в газовой фазе продуктов реакции составляло 1:1,1, когда исходили из бутена-1 (в присутствии водорода); было также найдено [1], что при добавлении CO бутен-1 изомеризуется в бутен-2 на 16%, считая на прореагировавший олефин. Следовательно, для концентраций бутенов на поверхности катализатора в опытах по гидроконденсации CO с бутеном-1 можно написать

$$[C_4H_8-1]' \geqslant [C_4H_8-2]', \tag{2}$$

При реакции с исходным бутеном-2 на поверхности катализатора адсорбированы водород и окись углерода, примерно в тех же количествах, что в опытах с бутеном-1, далее адсорбируются бутен-2 и малые количества бутена-1, образуемые из бутена-2. Что концентрация бутена-1 в этом случае действительно мала, видно из результатов предыдущих работ [1,3], в которых не было обнаружено бутена-1 в газовой фазе после опытов со смесями бутена-2, H_2 и CO или бутена-2 и H_2. Это объясняется тем, что при сравнительно небольшом объеме исходного бутена-2 образующийся из него в небольшом количестве бутен-1 остается адсорбированным на поверхности катализатора; при наличии окиси углерода он вступает в реакцию гидроконденсации, все время образуясь вновь изомеризацией из бутена-2.

Следовательно, для концентрации бутенов на поверхности катализатора в опытах по гидроконденсации CO с бутеном-2 можно написать

$$[C_4H_8-2]'' \gg [C_4H_8-1]''. \tag{3}$$

Между тем из опытов по изомеризации бутена-1 и бутена-2 [3] ясно, что

$$[C_4H_8-2]'' \geqslant [C_4H_8-2]'. \quad (4)$$

Из выражений (3) и (4) вытекает, что

$$[C_4H_8-2]' \gg [C_4H_8-1]'', \quad (5)$$

а из выражений (2) и (5) имеем

$$[C_4H_8-1]' \gg [C_4H_8-1]''. \quad (6)$$

На основании сказанного следует, что

$$\frac{[H]''}{[C_4H_8-1]''} \gg \frac{[H]'}{[C_4H_8-1]'} \quad (7)$$

и

$$\frac{[CO]''}{[C_4H_8-1]''} \gg \frac{[CO]'}{[C_4H_8-1]'}, \quad (8)$$

где $[H]'$ и $[CO]'$ — концентрации водорода и окиси углерода (в любой форме) на поверхности катализатора в опытах с бутеном-1, $[H]''$ и $[CO]''$ соответственно в опытах с бутеном-2.

Выражение (7) показывает, что при гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2 отношение концентрации водорода к концентрации реагирующего бутена-1 больше, чем это же отношение в случае исходного бутена-1. Как было показано раньше [1], относительный рост концентрации водорода приводит в основном к падению общего выхода жидких углеводородов, увеличению их насыщенности и, наконец, понижению их среднего молекулярного веса. При гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2 действительно общий выход углеводородов меньше, а продукт реакции больше насыщен, чем в реакции бутена-1. Однако средний молекулярный вес оказался не меньшим, а наоборот, большим. Это неожиданное противоречие полностью разрешается при рассмотрении выражения (8), из которого видно, что при гидроконденсации CO с бутеном-2 на катализаторе отношение концентрации CO и бутена-1 намного больше, чем при этой же реакции с исходным бутеном-1. Как уже было найдено раньше [4], относительный рост концентрации CO приводит к повышению выхода более тяжелых углеводородов; кроме того, рост концентрации CO выше определенного предела вызывает также торможение реакции и падение общего выхода. Таким образом, повышение концентрации водорода и окиси углерода влияет антагонистически в отношении изменения среднего молекулярного веса продуктов реакции. Повидимому, влияние CO в данном случае преобладает, вследствие чего в опытах с исходным бутеном-2 получается более тяжелый продукт, чем в реакции с бутеном-1.

Следует обратить внимание еще на одну особенность, наблюдавшуюся при реакции гидроконденсации CO с бутеном-1 — это наличие изопентена в гидроконденсате, чего не было обнаружено при реакции, исходя из бутена-2; в последнем случае выход всей фракции C_5 составлял всего 0,8% жидкого гидроконденсата [2], что, повидимому, объясняется влиянием повышенной концентрации CO на поверхности катализатора и более быстрым вступлением образующихся амиленов в дальнейшую реакцию гидроконденсации.

Со значительной степенью вероятности можно утверждать, что разветвленные амилены и образуются в основном не из бутена-2, а из бутена-1 по механизму, указанному ранее [2]. Действительно, если они возникали бы из бутена-2, то в силу соотношений, выраженных неравенствами (4) и (6), следовало ожидать более значительных количеств разветвленных углеводородов C_5 не в опытах с бутеном-1, а, наоборот, при гидроконденсации CO с бутеном-2, чего на опыте не наблюдалось.

ВЫВОДЫ

1. Продукты гидроконденсации окиси углерода как с бутеном-1, так и с бутеном-2 представляют собой в основном алифатические углеводороды нормального строения с малой примесью слабо разветвленных углеводородов.

2. При гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1 получается более ненасыщенный и легкий продукт, чем в той же реакции с бутеном-2.

3. Сравнение результатов обеих реакций позволяет считать, что в обоих случаях процесс протекает по одному механизму, причем в случае бутена-2 последний в основном изомеризуется в бутен-1, который и вступает в реакцию гидроконденсации с окисью углерода.

Институт органической химии
им Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 723.
2. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 475.
3. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 567.
4. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 145.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 7

М. Г. ГОНИКБЕРГ

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА И ХЛОРИНОЛИЗА ГЕКСАХЛОРПРОПИЛЕНА И ОКТАХЛОРПЕНТАДИЕНА-1,3

Настоящая работа посвящена анализу имеющихся в литературе данных о пиролизе гексахлорпропилена и октахлорпентадиена-1,3 при 450—500° в проточной системе при атмосферном давлении, а также о хлоринолизе указанных соединений [1] с целью выяснения некоторых вопросов механизма этих реакций.

При термическом распаде гексахлорпропилена образуются четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен, гексахлорэтан, соединение C_6Cl_8 (см. ниже), а также гексахлорбензол. Первая стадия процесса может заключаться либо в отрыве атома хлора (реакции Iа — Iв), либо в разрыве связи С — С (реакции 1г), либо, наконец, в диспропорционировании хлора (реакция IIа):

$$CCl_2 = CCl - CCl_3 \rightarrow CCl_2 = CCl - \dot{C}Cl_2 + \dot{C}l. \quad (Ia)$$

$$CCl_2 = CCl - CCl_3 \rightarrow CCl_2 = \dot{C}(CCl_3) + \dot{C}l. \quad (Iб)$$

$$CCl_2 = CCl - CCl_3 \rightarrow \dot{C}Cl = CCl - CCl_3 + \dot{C}l. \quad (Iв)$$

$$CCl_2 = CCl - CCl_3 \rightarrow CCl_2 = \dot{C}Cl + \dot{C}Cl_3. \quad (Iг)$$

$$2C_3Cl_6 \rightarrow \dot{C}_3Cl_5 + \dot{C}_3Cl_7. \quad (IIa)$$

Напомним, что скорость реакций типов I и II определяется уравнениями [2]:

$$\omega_I \approx 10^{13} e^{-E_I/RT} c \quad (1)$$

и

$$\omega_{II} \approx 10^{-10} e^{-E_{II}/RT} c^2, \quad (2)$$

где c — число молекул в 1 $см^3$; при 500° и $p = 1$ *атм*, $c \simeq 10^{19}$.

$$\frac{\omega_I}{\omega_{II}} \approx 10^4 e^{-(E_I - E_{II})/RT}. \quad (3)$$

Рассмотрим теперь некоторые данные для значений энергий связи С — Cl и С — Н в алифатических соединениях (табл. 1).

Таблица 1

Некоторые энергии разрыва связей С—Cl и С—Н [2]

Соединение	Q_{C-Cl} в *ккал/мол*	Соединение	Q_{C-H} в *ккал/мол*	$Q_{C-H} - Q_{C-Cl}$
CCl_3—Cl	68,4	CCl_3—H	89	20,6
$CHCl_2$—Cl	73,5	$CHCl_2$—H	93,2	19,7
CH_2Cl—Cl	78,5	CH_2Cl—H	97,4	18,9
CH_3—Cl	83,5	CH_3—H	101	17,5
CH_3CH_2—Cl	80	CH_3CH_2—H	98	18
CH_2=CH—Cl	86?	CH_2=CH—H	104?	18?
$CH_3CH_2CH_2$—Cl	77	$CH_3CH_2CH_2$—H	95	18
CH_2=$CHCH_2$—Cl	58	CH_2=$CHCH_2$—H	77	19

Для приведенных в табл. 1 соединений

$$Q_{C-Cl} \approx Q_{C-H} - 19\,(\pm 1{,}5)\ \textit{ккал / мол.}$$

Рассмотрение данных табл. 1 приводит к выводу, что $E_{(Ia)} \approx 40$—50 *ккал/мол*; $E_{(Iв)} \approx 60$—80 *ккал/мол*. Для оценки $E_{(Iб)}$ мы можем воспользоваться данными для Q_{C-H} в $(CH_3)_2CH - H$ (89 *ккал/мол*). Учитывая замену ординарной связи на двойную и атомов водорода на хлор, находим, что $E_{(Iб)}$ также должна превышать 60 *ккал/мол*. То же можно предположить и о $E_{(Iг)}$ на основании данных о Q_{C-C} в $CH_2 = CH - CH_3$ (90 *ккал/мол?*) и в $CH_3CH_2 - CH_3$ (82 *ккал/мол*). Таким образом, на основании этих весьма приближенных оценок можно, однако, с достаточной уверенностью предположить, что из возможных реакций мономолекулярного распада гексахлорпропилена наименьшей энергией активации характеризуется реакция (Ia).

Что касается реакций типа II, то в литературе об их энергиях активации имеется весьма мало данных. Известны следующие величины E для реакций образования двух радикалов при взаимодействии двух молекул (с участием олефинов [2]): $C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}_2H_5$ ($E \approx 60$ *ккал/мол*); $Cl_2 + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_2H_5Cl + \dot{C}l$ ($E \approx 41$ *ккал/мол*); при полимеризации олефинов $E = 35$—38 *ккал/мол*. Примем для реакции (IIa) минимальное значение энергии активации (35—40 *ккал/мол*). Тогда из уравнения (3) следует при $E_{(Ia)} = 50$ *ккал/мол* и $E_{(IIa)} = 35$ *ккал/мол*

$$\omega_{(Ia)} \geqslant \omega_{(IIa)}.$$

Если же учесть, что при реакции (IIa) несомненно имеются пространственные затруднения (стерический фактор $f < 1$), то получаем

$$\omega_{(Ia)} > \omega_{(IIa)}. \qquad (4)$$

Таким образом, по нашему мнению, наиболее вероятной первой стадией термического распада гексахлорпропилена является реакция (Ia), протекающая с образованием радикала $\dot{C}_3Cl_5$. В продуктах реакции отсутствует соединение C_6Cl_{10}, но зато установлено наличие C_6Cl_8 (см. ниже). Отсюда можно заключить, что в процессе реакции образуется либо бирадикал $\ddot{C}_3Cl_4$, либо молекула того же состава (тетрахлораллен или тетрахлораллилен).

Рассмотрим теперь взамодействие образовавшегося по реакции (Ia) атомарного хлора с исходным гексахлорпропиленом. Мы полагаем, что это взаимодействие представляет собой процесс деструктивного хлорирования, протекающий, в отличие от обычного хлоринолиза, в отсутствие избыточного хлора. Механизм процесса деструктивного хлорирования, по нашему мнению, в известной мере аналогичен механизму гомогенного деструктивного гидрирования ароматических соединений [3, 4]; он представляет собой своеобразную радикальную реакцию замещения, отличающуюся тем, что взаимодействие атома (радикала) с молекулой приводит к отрыву от молекулы не атома, а более или менее сложного радикала. В случае молекулы с двойной связью такое взаимодействие, повидимому, протекает в две стадии: присоединение атакующего атома (радикала) по двойной связи и затем распад образовавшегося радикала по связи С—С [5].

Так, для гексахлорпропилена возможна следующая схема:

$$\dot{C}_3Cl_6 + \dot{C}l \rightarrow \dot{C}_3Cl_7;$$

$$\dot{C}_3Cl_7 \rightarrow C_2Cl_4 + \dot{C}Cl_3.$$

Ниже будет показано, что выдвинутое нами предположение об основных стадиях термического распада гексахлорпропилена находит свое подтверждение в составе и соотношении продуктов реакции. Ввиду отсутствия точных кинетических данных мы не можем полностью исключить возможности протекания рассматриваемой реакции по цепному механизму; од-

нако ниже будет приведена предполагаемая нами радикальная нецепная схема, которая, по нашему мнению, находится в достаточно удовлетворительном согласии с опытом.

Перейдем к рассмотрению опытных данных, полученных в проточной системе с временем контакта 12—15 *сек.* Результаты исследования пиролиза гексахлорпропилена приведены в табл. 2.

Авторы цитируемой работы (1) указывают, что в высококипящих фракциях были также идентифицированы в значительных количествах кристаллическое соединение C_6Cl_8 [по мнению авторов — 1-(трихлорметил) пентахлорциклопентадиен - 2,4] и гексахлорбензол, причем специальными опытами было показано, что гексахлорбензол образуется в результате термического распада C_6Cl_8*.

Таблица 2

Главные продукты пиролиза гексахлорпропилена в паровой фазе (выходы в *молях* на *моль* исходного C_3Cl_6) [1]

Температура в °C	CCl_4	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_3Cl_6
450—460	0,04	0,28	0,12	0,57
490—500	0,11	0,67	0,21	Следы
	0,14	0,70	0,24	Следы
Среднее при 490—500	0,125	0,685	0,225	

По данным табл. 2 можно на основе расчета материального баланса выяснить состав высококипящего остатка. Оказывается, что при 450—460° состав остатка соответствует формуле $C_nCl_{1,29n}$, а при 490—500° — $C_nCl_{1,33n}$. Считая $n = 6$, находим для 450—460° формулу остатка $C_6Cl_{7,74}$ и для 490—500° — C_6Cl_8. Выходы (считая на C_6Cl_8) составляют соответственно 0,075 и 0,168 *молей* на *моль* исходного C_3Cl_6 (при 450—460° и 490—500°).

В продуктах реакции гексахлорбутадиен не был обнаружен. Это свидетельствует о том, что в процессе термического распада гексахлорпропилена не образуется радикалов $\dot{C}_2Cl_3$ и что, следовательно, при изученных условиях не происходит разрыва связи C — C по уравнению

$$Cl_3C - CCl = CCl_2 \rightarrow Cl_3\dot{C} + \dot{C}_2Cl_3 .$$

Мы предположили поэтому следующую схему механизма реакции:

$$1.\ a\,C_3Cl_6 \rightarrow a\,C_3Cl_4 + 2a\,\dot{C}l.$$

$$2.\ a\,C_3Cl_4 \rightarrow \frac{a}{2}\,C_6Cl_8.$$

$$3.\ b\,C_3Cl_6 + b\,\dot{C}l \rightarrow b\,C_2Cl_4 + b\,\dot{C}Cl_3.$$

$$4.\ (2a - b)\,\dot{C}l + (2a - b)\,\dot{C}Cl_3 \rightarrow (2a - b)\,CCl_4.$$

$$5.\ (2b - 2a)\,\dot{C}Cl_3 \rightarrow (b - a)\,C_2Cl_6.$$

$$(a + b)\,C_3Cl_6 \rightarrow \frac{a}{2}\,C_6Cl_8 + b\,C_2Cl_4 + (b - a)\,C_2Cl_6 + (2a - b)\,CCl_4$$

Из суммарного уравнения процесса следует, что число *молей* вошедшего в реакцию гексахлорпропилена — обозначим это количество (C_3Cl_6) — должно равняться (д. р.) сумме *молей* тетрахлорэтилена и удвоенного числа *молей* C_6Cl_8, т. е. (C_3Cl_6) д. р. (C_2Cl_4) + 2(C_6Cl_8); далее, (C_2Cl_6) д.р. (C_2Cl_4) — 2 (C_6Cl_8); (CCl_4) д. р. 2 (C_6Cl_8) — (C_2Cl_6).

Действительно, эти соотношения хорошо удовлетворяются при 450—460°; 0,43 д. р. 0,28 + 0,15; 0,12 д. р. 0,28—0,15; 0,04 д. р. 0,15—0,12. Однако при 490—500° появляется весьма значительное отклонение от второго из выведенных соотношений (при расчете мы пользуемся средними

* Авторы также показали, что в исследованных ими условиях даже при 400—500° почти не происходит хлорирования C_2Cl_4 до C_2Cl_6.

цифрами из двух опытов, табл. 2), что приводит к необходимости дополнения изложенной выше схемы механизма процесса реакцией взаимодействия $\dot{C}Cl_3$-радикалов с молекулами C_3Cl_6:

$$\dot{C}Cl_3 + C_3Cl_6 \rightarrow C_2Cl_4 + \dot{C}_2Cl_5;$$

$$2\dot{C}_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_4 + C_2Cl_6.$$

Тогда к уравнениям (1—4) необходимо добавить следующие:

$$5а.\ c\,\dot{C}Cl_3 \rightarrow \frac{c}{2}\,C_2Cl_6.$$

$$6.\ (2b - 2a - c)\,\dot{C}Cl_3 + (2b - 2a - c)\,C_3Cl_6 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(3b - 3a - \frac{3}{2}c\right)C_2Cl_4 + \left(b - a - \frac{c}{2}\right)C_2Cl_6.$$

$$(3b - a - c)\,C_3Cl_6 \rightarrow \frac{a}{2}\,C_6Cl_8 + \left(4b - 3a - \frac{3}{2}c\right)C_2Cl_4 +$$

$$+ (b - a)\,C_2Cl_6 + (2a - b)\,CCl_4$$

Из суммарного уравнения процесса следуют два соотношения:

а) (CCl_4) д. р. $2(C_6Cl_8) - (C_2Cl_6)$;

б) $3(C_3Cl_6)$ д. р. $2(C_2Cl_4) + (C_2Cl_6) + 8(C_6Cl_8)$.

Легко убедиться, что оба эти соотношения удовлетворяются как при 450—460°, так и при 490—500°, что является серьезным доводом в пользу предложенной схемы механизма процесса.

Изложенная выше схема позволяет также объяснить результаты опытов [1] по хлоринолизу гексахлорпропилена (табл. 3).

Таблица 3

Продукты хлоринолиза гексахлорпропилена (выходы в *молях* на *моль* исходного C_3Cl_6)

Температура в °С	CCl_4	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_3Cl_6
300—310	0,08	0,09	0	0,88
350—360	0,62	0,69	0,02	0,26
400—410	0,92	0,96	0,04	0
490—500	0,90	0,90	0,12	0

Таблица 4

Продукты пиролиза октахлорпентадиена в паровой фазе (в *молях* на *моль* исходного C_5Cl_8)

Температура в °С	CCl_4	C_4Cl_6	C_5Cl_6	C_6Cl_6	C_5Cl_8
400—410	0,01	0,03	0,04	0	0,8
450—460	0,22	0,36	0,30	0,02	0,25
490—500	0,37	0,42	0,39	0,08	0

Очевидно, что хлоринолиз гексахлорпропилена протекает по цепной схеме:

1) $C_3Cl_6 + \dot{C}l \rightarrow C_2Cl_4 + \dot{C}Cl_3$;

2) $\dot{C}Cl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + \dot{C}l$;

3) $\dot{C}Cl_3 + \dot{C}l \rightarrow CCl_4$ } обрыв цепи.

4) $2\dot{C}Cl_3 \rightarrow C_2Cl_6$ }

В незначительной степени происходит также хлорирование C_2Cl_4 по схеме:

5) $C_2Cl_4 + \dot{C}l \rightarrow \dot{C}_2Cl_5$.

6) $2\dot{C}_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_6 + C_2Cl_4$.

Протекание этих последних двух реакций приводит к уменьшению выхода C_2Cl_4 и увеличению выхода C_2Cl_6 при 490—500° (табл. 3).

Перейдем теперь к рассмотрению данных о пиролизе октахлорпентадиена-1,3 (табл. 4) [1].

Исходя из вышеизложенного, механизм процесса можно представить следующим образом:

$$1.\ aC_5Cl_8 \rightarrow a\,C_5Cl_6 + 2a\,\dot{C}l.$$

$$2.\ b\,C_5Cl_8 + b\,\dot{C}l \rightarrow b\,\dot{C}Cl_3 + b\,C_4Cl_6.$$

$$3.\ (2a - b)\,\dot{C}Cl_3 + (2a - b)\,\dot{C}l \rightarrow (2a - b)\,CCl_4.$$

$$4.\ (2b - 2a)\,\dot{C}Cl_3 \rightarrow (b - a)\,C_2Cl_6.$$

$$(a + b)\,C_5Cl_8 \rightarrow a\,C_5Cl_6 + b\,C_4Cl_6 + (2a - b)\,CCl_4 + (b - a)\,C_2Cl_6$$

Действительно, выход CCl_4 при 450—500° приблизительно равен $2(C_5Cl_6) - (C_4Cl_6)$; авторы цитируемой работы не приводят данных о выходе C_2Cl_6, но из суммарного уравнения процесса следует, что выход этот должен быть весьма невелик (всего 0,03 *моля* на *моль* исходного C_5Cl_8 при 490—500°).

С указанной схемой находятся в полном согласии и данные о хлоринолизе C_5Cl_8 (табл. 5) [1]. Как видно из данных табл. 5, выход C_4Cl_6 весьма незначительно превышает выход CCl_4, т. е. почти все образующиеся $\dot{C}Cl_3$-радикалы взаимодействуют с хлором. Цепной процесс здесь развивается по схеме:

Таблица 5

Продукты хлоринолиза октахлорпентадиена-1,3 (в *молях* на *моль* исходного C_5Cl_8)

Температура в °С	CCl_4	C_4Cl_6	C_5Cl_6	C_5Cl_8
350—360	0,13	0,14	0,05	0,79
400—410	0,56	0,59	0,20	0,16
490—500	0,60	0,62	0,27	0,004

$$1.\ Cl_2C = CCl - CCl = CCl - CCl_3 + \dot{C}l \rightarrow CCl_2 = CCl - CCl = CCl_2 + \dot{C}Cl_3.$$

$$2.\ \dot{C}Cl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + \dot{C}l.$$

Можно предполагать, что предлагаемая в настоящей работе схема деструктивного хлорирования (хлоринолиза) носит довольно общий характер.

ВЫВОДЫ

1. На основании данных о термическом распаде гексахлорпропилена и октахлорпентадиена-1,3 сделаны некоторые выводы о механизме этих процессов.

2. Предложена схема механизма деструктивного хлорирования галоидозамещенных непасыщенных углеводородов, содержащих ординарную связь С — С. В основу схемы положено представление о присоединении атома хлора по двойной связи и последующем распаде образовавшегося радикала по связи С — С.

Институт органической химии
им Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Krynitzky, H. W. Carhart, J. Am. Chem. Soc. 71, 816 (1949).
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
3. М. Г. Гоникберг и В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 936.
4. М. Г. Гоникберг и В. Е. Никитенков, ДАН, 102, 949 (1955).
5. B. de B. Darwent, Disc. Faraday Soc. № 14, 129 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 7

ХРОНИКА

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР

25—26 апреля 1956 г. под председательством академиков И. И. Черняева и В. А. Каргина состоялось общее собрание Отделения химических наук АН СССР.

Акад. В. А. Каргин выступил с докладом на тему: «Многокамерный высоковольтный электродиализ». Обычный электродиализ, сказал акад. В. А. Каргин, как известно, представляет собой процесс очистки коллоидных систем от электролитов путем диффузии их через полупроницаемые мембраны, причем скорость диффузии увеличивается наложением электрического поля. Этот процесс часто осложняется возникновением мембранных потенциалов, препятствующих проникновению тех или иных ионов. Затруднения устраняются или подбором мембран или применением достаточно высокой разности потенциалов. Новые возможности возникают при применении мембран из ионообменных смол, пропускающих только ионы одного знака. Акад. В. А. Каргин отметил, что наряду с удалением электролитов всегда идет и обратный процесс диффузии извлеченных веществ в очищаемое вещество. Когда скорости этих процессов сравняются, устанавливается равновесие, и процесс очистки прекращается. Дальнейшая очистка или извлечение электролитов требует удаления уже извлеченных веществ, что обычно достигается сменой воды в боковых камерах электродиализатора, в которых собираются электролиты. Такой прием осложняет, а иногда и исключает применение электродиализа для аналитических целей, а при очистке веществ требует больших расходов очень чистой воды. Вместо смены воды в боковых камерах можно заставлять ее непрерывно циркулировать через ионообменные смолы. Электролиты извлекаются в виде соответствующих кислот и оснований, легко поглощаемых смолами. Это дает возможность вообще не расходовать воду и ускорить очистку настолько, что она оказывается эффективной и для слабых электролитов. Примером такой очистки является очистка желатины с выделением структурообразующей части желатины. Вторым приемом извлечения и концентрации является добавка еще двух камер малого объема, присоединенных к боковым камерам через узкий канал. При наложении до этих камер дополнительной разности потенциалов извлеченные электролиты можно собрать в малом объеме жидкости для аналитических целей или вести очистку с большой скоростью и почти без расхода воды.

Кроме очистки нерастворимых веществ от электролитов можно разделять и нерастворимые вещества, осуществляя в самом электродиализаторе химические реакции, переводящие избирательно то или иное вещество в раствор в виде электролита. Обычно скорость подобных реакций в осадках зависит от скорости диффузии, определяющей подвод вводимых и удаление образующихся веществ. При осуществлении же их в электрическом поле скорость движения ионов соответственно возрастает. Реагирующие электролиты вводятся соответственно в боковые камеры так, чтобы реагирующие ионы проходили через массу очищаемого вещества. Этот прием назван В. А. Каргиным очисткой в потоке ионов.

Высокие скорости очистки при высоковольтном электродиализе дают возможность очищать не только нерастворимые вещества, но и растворы, а применение пятикамерного электродиализатора и толстых мембран дает возможность осуществлять очистку с малыми потерями очищаемого вещества. Возможно также вести разделение ряда растворенных веществ, пользуясь электродиализаторами, состоящими из 10—20 камер. В этом случае при стационарном процессе в каждой камере устанавливается определенное значение pH и при введении смеси солей происходит разделение металлов в виде окислов, выпадающих в различных камерах. Многокамерный электродиализ можно использовать также для синтеза веществ, образующихся из чрезвычайно разбавленных растворов. Таким путем были осуществлены синтезы некоторых минералов и получены кристаллические алюмосиликаты прямой реакцией между кремнекислотой и окисью алюминия в водных растворах при обычных температурах.

Свой доклад. акад. В. А. Каргин сопровождал демонстрацией некоторых видов применявшейся им лабораторной аппаратуры. Выступившие в прениях по докладу чл.-корр. АН СССР Б. В. Некрасов, К. В. Чибисов, доктора химич. наук К. Т. Порошин, Р. П. Ластовский отметили большой интерес метода и его важное практическое значение. На ряде заводов химических реактивов уже существуют установки высоковольтного электродиализа для отделения незначи-

тельных примесей в процессе получения химически чистых веществ. Наибольшим затруднением для широкого внедрения этого метода в практику является дефицитность аппаратуры, серийный выпуск которой еще не налажен.

Д-р хим. наук О. Е. Звягинцев (соавтор Е. Ф. Карандашева) сделал сообщение на тему: «Скорость замещения внутрисферных аддендов комплексных соединений четырехвалентной платины как мера трансвлияния».

Закономерность трансвлияния, сказал О. Е. Звягинцев, проявляется в том, что у комплексных соединений с квадратным или октаэдрическим строением внутренней сферы скорость реакции замещения аддендa, связанного с центральным атомом, определяется природой заместителя, находящегося в транс-положении. Исследование по изучению кинетики реакций замещения в соединениях платины было предпринято с целью нахождения количественной характеристики трансвлияния.

Изучение кинетики замещения проводилось на ряде реакций соединений двухвалентной платины, в том числе:

$$K(PtNH_3Cl_3) + Py^* \rightarrow (PtNH_3ClPyCl) + KCl;$$

реакционная координата $Cl - Pt - Cl$ (1)

$$K(PtNH_3Cl_2Br) + Py \rightarrow (PtNH_3ClPyBr) + KCl;$$

реакционная координата $Br - Pt - Cl$ (2)

$$K(PtNH_3ClNO_2Cl) + Py \rightarrow (PtNH_3ClPyNO_2) + KCl;$$

реакционная координата $NO_2 - Pt - Cl$ (3)

$$K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + Py \rightarrow [Pt(C_2H_4)PyCl_2] + KCl;$$

реакционная координата $C_2H_4 - Pt - Cl$. (4)

Было показано, что наиболее реакционно-способной координатой в соединениях Pt^{II} является координата (2). Реакции замещения на этой координате характеризуются наибольшим значением константы скорости и наименьшим значением энергии активации.

Если оценивать трансактивность внутрисферного заместителя величиной константы скорости, то трансактивность нитрогруппы в десять раз больше трансактивности хлора. Трансактивность брома в 3 раза больше трансактивности хлора.

Кинетика змещения в соединениях четырехвалентной платины исследовалась на реакциях:

$$[(NH_3)_3PtCl_3]Cl + Py \rightarrow [(NH_3)_3ClPtPyCl]Cl_2;$$

реакционная координата $Cl - Pt - Cl$ (5)

$$[(NH_3)_3PtClBrCl]Cl + Py \rightarrow [(NH_3)_3ClPtPyBr]Cl_2;$$

реакционная координата $Br - Pt - Cl$ (6)

$$[(NH_3)_3PtClNO_2Cl]Cl + Py \rightarrow [(NH_3)_3ClPtPyNO_2]Cl_2;$$

реакционная координата $NO_2 - Pt - Cl$ (7)

и некоторых других реакциях позволявших исследовать влияние наличия NO_2-групп в цисположении к замещающемуся хлору, наличия циклической этилендиаминовой группы и других факторов.

Изучение кинетики реакций внутреннего замещения показало, что реакции замещения в соединениях четырехвалентной платины протекают немного медленнее.

Координата (7) в соединениях четырехвалентной платины является наименее реакционноспособной, так как характеризуется наименьшим значением константы скорости и наибольшим значением энергии активации.

Опыты для трех из исследованных соединений были повторены в ацетоне. Было отмечено, что в воде и ацетоне скорость замещения почти одинакова. Из сравнения значений констант скорости реакций для соединений двух- и четырехвалентной платины следует, что значения для четырехвалентной платины значительно меньше, чем для соединений двухвалентной платины с теми же реакционными координатами. Трансвлияние брома оценивается константой скорости замещения противолежащего аддендa, почти втрое большей, чем хлора, как в соединениях двух-, так и четырехвалентной платины. Нитрогруппа ведет себя существенно различным образом в соединениях двух- и четырехвалентной платины; ее трансвлияние в соединениях двухвалентной платины намного больше, чем в соединениях четырехвалентной; в последних оно значительно ниже, чем для хлора и брома.

Как отметил докладчик, изучение кинетики реакций внутрисферного замещения позволяет сделать оценку величины цис-влияния различных аддендов, в том числе и циклических. Цис-влияние весьма мало по сравнению с трансвлиянием.

Из вышеприведенных результатов, сказал О. Е. Звягинцев, можно заключить, что изучение кинетики реакций замещения в комплексных соединениях двух- и че-

---

* Py — пиридин.

тырехвалентной платины дает возможность количественно оценить трансактивность внутрисферных заместителей.

В прениях по докладу выступили чл.-корр. АН СССР Б. В. Некрасов, Я. К. Сыркин, д-р хим. наук М. М. Якшин и другие, которые отметили большой интерес проведенного исследования.

Д-р хим. наук Б. А. Долгоплоск доложил на тему: «Инициирование свободнорадикальных реакций в водных и углеводородных средах». Докладчик отметил, что распад многих органических соединений в углеводородных растворах на свободные радикалы обычно протекает по связям кислород—кислород, азот — азот, азот — сера, углерод — азот, сера — сера и т. д. Особенно легко процесс протекает в тех случаях, когда указанные связи находятся в сопряжении с ненасыщенной связью или с ароматическим ядром. Азосоединения, в отличие от перекисей, триазенов, гидроперекисей и других веществ, распадаются по мономолекулярному закону независимо от их концентрации в растворе или от присутствия в системе восстановителей. Жирноароматические триазены являются удобными источниками свободных радикалов в углеводородных растворах.

Окислительно-восстановительные реакции, ведущие к образованию свободных радикалов, энергетически более выгодны, чем термическая диссоциация. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов были впервые изучены на примере диазоаминобензола (и перекиси водорода) и различных восстановителей.

Остановившись на реакциях в водной и водно-углеводородной среде, Б. А. Долгоплоск указал, что распад жирноароматических триазенов в этих условиях осуществляется путем присоединения воды с количественным образованием анилина и диазогидрата (реакция 1). Алкилдиазогидрат распадается с выделением азота, с образованием алкильного радикала и свободного гидроксила (реакция 2); образующиеся радикалы рекомбинируют с образованием спирта (реакция 3) или диспропорционируют с образованием непредельных соединений (реакция 4). Реакция 1 очень сильно ускоряется под влиянием диенолов, гидрохинона, пирогаллола, сульфата железа и ряда других соединений, которые не претерпевают изменений в ходе распада и играют роль катализаторов процесса. В присутствии акцепторов свободных радикалов подавляются реакции 3 и 4. В указанной системе осуществляется использование воды для образования OH-радикалов.

Ингибирующее действие гидрохинона на цепные радикальные процессы, сказал докладчик, обусловлено образованием бензохинона и стабильных семихиноидных радикалов. Реакция между гидроперекисями и гидрохиноном в водных средах может быть эффективно использована для инициирования радикальных процессов при низких температурах при условии введения в систему веществ, восстанавливающих хиноидные формы в бензоидные. Подобную роль играют сульфиты и бисульфиты. Система указанного типа нашла промышленное применение для инициирования полимеризации в эмульсии при температуре $+5°$.

Коснувшись реакций в углеводородных средах, Б. А. Долгоплоск отметил, что окислительно-восстановительные системы с участием перекисей и гидроперекисей могут быть применены для инициирования полимеризации в безводной углеводородной среде. В отсутствие мономера все окислительно-восстановительные системы вызывают при низких температурах развитие процессов структурирования и деструкций полимеров. Подобный эффект оказывают различные обратимые системы, которые содержат перекиси, нафтенат железа и вещества, восстанавливающие окисные соли железа в закисные, системы из перекисей и меркаптанов, перекисей и сернистого газа, сернистого газа и меркаптанов и т. д. В последнем случае роль окислителя играет сернистый газ. Было отмечено, что различные системы с участием кислорода, инициирующие в углеводородных средах развитие окислительного процесса деструкции полимеров, подверглись подробному изучению.

Проведенной работой, сказал докладчик, установлена принципиальная возможность применения окислительно-восстановительных систем для инициирования цепных окислительных процессов при низких температурах. Реакция восстановления нафтенатов железа и хрома углеводородами может быть использована при 100° для инициирования процесса полимеризации. На этих примерах показано, что дегидрирование углеводородной цепи соединениями хрома и железа протекает через стадию свободных радикалов. При 100° восстанавливающими свойствами обладают различные олефины. Распад жирноароматических триазенов в углеводородных средах в присутствии органических кислот протекает при обычной температуре с количественным выделением анилина и с образованием промежуточного диазоэфира, который далее распадается на ацильный и алкильный радикалы с выделением азота. В отсутствие акцепторов свободных радикалов реакция количественно протекает в сторону образования продукта рекомбинации — сложного эфира. В отсутствие воды реакция может быть применена для количественного алкилирования карбоксильных и диенольных групп (в диоксималеиновой или аскорбиновой кислотах).

В прениях выступили чл.-корр. АН СССР И. А. Казарновский, С. С. Медведев, акад. В. А. Каргин, отметившие положительное значение проведенной работы и интерес, который она представляет для работающих в области полимеризационных процессов.

Доклад на тему: «Кинетика и химизм реакции поликонденсации эфиров-α-аминокислот» сделал д-р хим. наук К. Т. Порошин (соавторы Т. Д. Казаренко и Ю. И. Хургин). Докладчик отметил большое значение синтеза полимеров из α-аминокислот для изучения природных полипептидов и некоторых простых белков. Синтетические полипептиды являются моделями при выяснении структуры инсулина, кортикотропина, вазопресина и окситоцина; они широко используются при хроматографическом разделении гидролизатов в качестве моделей соответствующих фрагментов исследуемого белка. Обнаружение физиологической активности некоторых поли-α-аминокислот — полиорнитина, полилизина, полиглютаминовой кислоты и других, а также успешные синтезы их методами полимеризации соответствующих производных указывают на большую важность разработки новых, более легких и доступных методов синтеза поли-α-аминокислот. Исследование имело целью детальную разработку одного из известных, но редко используемых методов синтеза полипептидов — реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот. Для исследования был использован этиловый эфир глицина, который представляет собой удобный объект для изучения реакции поликонденсации.

Докладчик указал, что процесс поликонденсации сопровождается образованием линейных поли-α-аминокислот различного молекулярного веса. Вместе с тем образуется шестичленный циклический димер — дикетопиперазин. Реакция поликонденсации инициируется углекислотой и рядом других веществ. При точной дозировке инициатора получаются повторяющиеся результаты. Для изучения состава продуктов поликонденсации были разработаны методы определения свободного мономера, дикетопиперазина и трипептида.

При постоянных условиях (40°, 2 *мол* % инициатора по отношению к мономеру) изучался состав продуктов поликонденсации в зависимости от времени. Было найдено, что в начальные периоды реакции с большой скоростью идет образование дикетопиперазинов. Одновременно происходит накопление продуктов линейной поликонденсации, в первую очередь трипептидов, которые постепенно исчерпываются, так как в результате роста цепи образуются более высокомолекулярные продукты. Образование тетра- и более длинных пептидов, как указал К. Т. Порошин, наблюдается уже на первой стадии реакции. Связывание мономера является реакцией первого порядка. Изменение относительной концентрации дикетопиперазина во времени в продуктах поликонденсации также соответствует реакции первого порядка. Увеличение концентрации инициатора приводит к увеличению скорости реакции. Одновременно уменьшается количество дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации. Наличие этих фактов, как указал докладчик, позволяет сделать важные предположения о природе реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот и о влиянии углекислоты на подавление реакции циклизации.

В прениях по докладу выступили чл.-корр. АН СССР В. В. Коршак, д-р хим. наук Е. Д. Кавернева, акад. В. А. Каргин и другие. Был отмечен интерес изучения процесса поликонденсации эфиров α-аминокислот в отношении перспективы синтеза полипептидов различного строения и указано на значение работы для решения важной для биологии задачи по установлению связи между составом соединения, геометрическим расположением тех или иных групп в его углеродной цепи и биологической активностью.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 7

ОТ КОМИССИИ ПО НОМЕНКЛАТУРЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОТДЕЛЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР

Отделение химических наук АН СССР образовало комиссию по номенклатуре химических соединений. Комиссия собирает и изучает материалы по номенклатуре органических и неорганических соединений на различных языках, имея целью разработку и введение в практику на языках народов СССР научной номенклатуры химических соединений.

В настоящее время комиссия работает над проектами номенклатуры, которые должны быть опубликованы в печати и обсуждены на широком совещании, созываемом Отделением химических наук в первом квартале 1957 г. Этому должно предшествовать широкое общественное обсуждение указанных проектов.

К числу основных документов, поступивших в Комиссию, относятся:

А. По номенклатуре органических соединений.

1) Женевские правила 1892 г. и их модификация в 4-м издании справочника Бельштейна. 2) Правила Международного Союза чистой и прикладной химии, принятые в 1930—1953 гг. 3) Проект систематической номенклатуры органических соединений на русском языке. 4) Проект номенклатуры углеводородов и основных гетероциклических ядер Международного Союза чистой и прикладной химии (1955 г.). 5) новые предложения Дайсона, Тейлора и Паттерсона по номенклатуре срощенных циклических структур (1955).

Б. По номенклатуре неорганических соединений.

1) Материалы номенклатурных комиссий Менделеевских съездов, представленные А. Х. Борком. 2) Правила Международного союза чистой и прикладной химии.

Материалы А, п. 1—3, опубликованы в книге А. П. Терентьева и др. «Номенклатура органических соединений», Изд. АН СССР, М., 1955.

Материал Б, п. 1, см. Усп. хим. 6, 605—621 (там же дана подробная библиография), 924, 1251, 1723 (1937). Прочие материалы будут опубликованы комиссией.

Комиссия обращается к предприятиям химической промышленности, научно-исследовательским институтам, высшим учебным заведениям, книжным издательствам, редакциям журналов и отдельным лицам с просьбой сообщить свои предложения, замечания или пожелания по вопросам номенклатуры органических и неорганических соединений.

Корреспонденцию направлять по адресу: Москва, Б. Калужская 14, ОХН, Комиссия по номенклатуре или непосредственно председателю Комиссии - члену-корреспонденту АН СССР — А. П. Терентьеву (Москва В-234, МГУ, химический факультет).

* * *

Комиссия по номенклатуре химических соединений ОХН АН СССР рекомендует в печати и в педагогической практике на русском языке пользоваться официальными названиями и символами химических элементов, приведенными в прилагаемой таблице. В таблице приводятся также атомные веса элементов, утвержденные Международной комиссией по атомным весам в 1953 г. и действительные на 1956 г. [Union internationale de Chemie pure et appliquée. Comptes Renaus de la XVII Conférence, 1953, J. Am. Chem. Soc. 76, 2033 (1954)].

Для некоторых радиоктивных элементов приведены не атомные веса, а массовые числа наиболее долго живущих изотопов, поставленные в квадратные скобки. Эти величины приведены по литературным данным на 1 января 1956 г. По сравнению с величинами, утвержденными международной комиссией, внесены следующие изменения.

Берклий. Прежняя величина 245, период полураспада 4,95 дня. Рекомендуемая величина 249, период полураспада 290 дней. Принят на основании данных Даймонда, Магнуссона и др. [Phys. Rev. 94, 1083 (1953); 96, 1576 (1953)].

Калифорний. Прежняя величина 248, период полураспада 250 дней. Рекомендуемая величина 249, период полураспада 470±100 лет. Принят на основании данных Даймонда, Магнуссона и др. [Phys. Rev. 94, 1083 (1953); 96, 1576 (1953)].

В таблицу внесены также полученные в 1951—1955 гг. Сиборгом и другими элементы № 99, 100 и 101, для которых указанные исследователи предложили названия № 99 — эйнштейний (Einsteinium, E), № 100 — фермий (Fermium Fm), № 101 — менделеевий (Mendelevium, Mv), [Phys. Rev. 98, 1518 (1955); Усп. хим., 25, 133 (1956)].

Принимая эти названия, Комиссия рекомендует пользоваться для эйнштейния символом En, а для менделеевия — символом Md, в соответствии с традиционной практикой образования символов элементов.

Для изотопов, входящих в естественные радиоактивные ряды, как и для изотопов других элементов, рекомендуется не применять ныне устаревших исторических названий, а пользоваться символами элементов, внесенными в официальный список, указывая индексом массовое число изотопа.

Для изотопов водорода и радона (№ 86) разрешается, наряду с рекомендуемым способом обозначения, в необходимых случаях пользоваться следующими названиями и символами: дейтерий — D, тритий — T, актинон — An, торон — Tn.

Таблица названий и символов химических элементов

Название	Символ	Атомный номер	Атомный вес	Название	Символ	Атомный номер	Атомный вес
Азот	N	7	14,008	Неон	Ne	10	20,183
Актиний	Ac	89	227	Нептуний	Np	93	[237]
Алюминий	Al	13	26,98	Никель	Ni	28	58,69
Америций	Am	95	[243]	Ниобий	Nb	41	92,91
Аргон	Ar	18	39,944	Олово	Sn	50	118,70
Астатий	At	85	[210]	Осмий	Os	76	190,2
Барий	Ba	56	137,36	Палладий	Pd	46	106,7
Бериллий	Be	4	9,013	Платина	Pt	78	195,23
Берклий	Bk	97	[249]	Плутоний	Pu	94	[242]
Бор	B	5	10,82	Полоний	Po	84	210
Бром	Br	35	79,916	Празеодим	Pr	59	140,92
Ванадий	V	23	50,95	Прометий	Pm	61	[145]
Висмут	Bi	83	209,00	Протактиний	Pa	91	231
Водород	H	1	1,0080	Радий	Ra	88	226,05
Вольфрам	W	74	183,92	Радон	Rn	86	222
Гадолиний	Gd	64	156,9	Рений	Re	75	186,31
Галлий	Ga	31	69,72	Родий	Rh	45	102,91
Гафний	Hf	72	178,6	Ртуть	Hg	80	200,61
Гелий	He	2	4,003	Рубидий	Rb	37	85,48
Германий	Ge	32	72,60	Рутений	Ru	44	101,1
Гольмий	Ho	67	164,94	Самарий	Sm	62	150,43
Диспрозий	Dy	66	162,46	Свинец	Pb	82	207,21
Европий	Eu	63	152.0	Селен	Se	34	78,96
Железо	Fe	26	55,85	Сера	S	16	32,066
Золото	Au	79	197,0	Серебро	Ag	47	107,880
Индий	In	49	114,76	Скандий	Sc	21	44,96
Иод	J	53	126,91	Стронций	Sr	38	87,63
Иридий	Ir	77	192,2	Сурьма	Sb	51	121,76
Иттербий	Yb	70	173,04	Таллий	Tl	81	204,39
Иттрий	Y	39	88,92	Тантал	Ta	73	180,95
Кадмий	Cd	48	112,41	Теллур	Te	52	127,61
Калий	K	19	39,100	Тербий	Tb	65	158,93
Калифорний	Cf	98	[249]	Технеций	Tc	43	[99]
Кальций	Ca	20	40,08	Титан	Ti	22	47,90
Кислород	O	8	16	Торий	Th	90	232,05
Кобальт	Co	27	58,94	Тулий	Tu	69	168,94
Кремний	Si	14	28,09	Углерод	C	6	12,011
Криптон	Kr	36	83,80	Уран	U	92	238,07
Ксенон	Xe	54	131,3	Фермий	Fm	100	[255]
Кюрий	Cm	96	[245]	Фосфор	P	15	30,975
Лантан	La	57	138,92	Франций	Fr	87	[223]
Литий	Li	3	6,940	Фтор	F	9	19,00
Лютеций	Lu	71	174,99	Хлор	Cl	17	35,457
Магний	Mg	12	24,32	Хром	Cr	24	52,01
Марганец	Mn	25	54,94	Цезий	Cs	55	132,91
Медь	Cu	29	63,54	Церий	Ce	58	140,13
Менделеевий	Md	101	[256]	Цинк	Zn	30	65,38
Молибден	Mo	42	95,95	Цирконий	Zr	40	91,22
Мышьяк	As	33	74,91	Эйнштейний	En	99	[253]
Натрий	Na	11	22,991	Эрбий	Er	68	167,2
Неодим	Nd	60	144,27				

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p)

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например, фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14.

Отделение химических наук

Т-07552 Подписано к печати 7/VIII 1956 г. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. $4^1/_8$
Печ. л. 11,3+3 вкл. Уч.-изд. листов 11,8 Заказ 481. Тираж 3875 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 10 р. 50 к.